Mars 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 3

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

René Audubert 159

G. Schmid. — Électrochimie des membranes échangeuses d'ions 163

Comptes rendus des séances de la Société de Chimie Physique 171

J. Lagrenaudie. — Étude des propriétés électriques du tellurure de mercure 175

L. Nicolas. — La structure moléculaire des polyéthylènes « haute pression ». — I. Bases théoriques de l'étude 177

L. Nicolas. — La structure moléculaire des polyéthylènes « haute pression ». — II. Calculs cinétiques relatifs à la distribution des masses moléculaires et des ramifications 185

J. V. Kisselev, M. N. Avgoul, G. I. Beresin, I. A. Liguin et G. G. Mouttik. — Chaleur d'adsorption des vapeurs d'hexane et de benzène sur les noirs de fumée. Thermodynamique et forces d'adsorption 197

B. Pullman et S. Diner. — Sur quelques caractéristiques électroniques des parapolyquinones 212

U. N. Cheinker, T. V. Gortinskaia, T. P. Sycheva. — Spectre et structure des dérivés *p*-dihydroxy de la pyridazine et de la phtalazine 217

J. Lefebvre. — Hydrolyse de l'ion thorium, Th^{4+} 227

P. Goldfinger. — Les constantes de vitesse élémentaires de quelques réactions de chloruration atomique 234

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'OR	MM. E. CALVET	MM. J. BÉNARD
M. LETORT	P. GRABAR	J. GUÉRON
M. MAGAT	B. IMELIK	P. PIGANIOL
R. PRUDHOMME	A. LANDUCCI	J. SALVINIEN
J. TONNELAT	J.J. TRILLAT	P. SOUCHAY

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, C. MAUGUIN, P. JOLIBOIS, P. JOB, R. AUDUBERT.

René AUDUBERT

1892-1957



René AUDUBERT vient de disparaître à l'âge de 64 ans. Qui aurait pensé, à le voir toujours si vif d'esprit et d'allure, qu'il supportait les menaces d'une dangereuse intervention? Jusqu'en ces derniers mois, il avait poursuivi son enseignement et ses recherches, achevant plusieurs livres, gardant son abondance coutumière dans les idées et les entreprises.

Il m'est douloureux d'écrire cette Notice sur un ami si proche, et dont la vie fut tellement mêlée à celle d'autres amis disparus. Victor HENRI, Louis RAPKINE, Georges SCHAEFFER, Robert LÉVY, et ses maîtres, Paul LANGEVIN, Jean PERRIN et Georges URBAIN qui très tôt avaient reconnu ses qualités profondes.

AUDUBERT est né le 1er novembre 1892 à Puiol sur Dordogne, dans la propriété de son père, médecin à Luchon. Il fit ses études à Bordeaux où il passa ses examens de licence ès sciences physiques et mathématiques.

Mobilisé en 1914, il fut pendant la bataille de Verdun atteint par les gaz, à la suite de quoi, en qualité de radiographe, il fut mis à la disposition d'un centre de physiothérapie établi à Troyes. C'est là qu'il fit la connaissance de Pierre GIRARD, qui dirigeait le service d'électrodiagnostic de la 20e Région et y avait créé un petit laboratoire de recherches. Quand, en 1917, Maurice NICOLE, voulant prolonger la conservation de certaines souches de pneumocoques, posa le problème à Pierre GIRARD, celui-ci associa AUDUBERT à ses recherches. Il s'agissait en somme de modifier la surface micro-

bienne, ce qui fut obtenu par addition de sel de lanthane.

Dès ses débuts, AUDUBERT se trouvait ainsi intéressé par une question autour de laquelle gravite une grande partie de son œuvre : les interactions entre les électrolytes et les suspensions, les macromolécules, les électrodes.

En 1919 AUDUBERT fut nommé préparateur au P.C.N. Il entra peu après au Conservatoire National des Arts et Métiers dans le service de Charles MAURAIN et, comme chef de travaux, puis comme professeur, il resta fidèle à cette maison dont il aimait le climat. Mais le travail de recherches de AUDUBERT s'est accompli essentiellement à l'Institut de Chimie, où il fut d'abord l'assistant de Charles MARIE. En 1929, Georges URBAIN créa pour lui un enseignement et un service de Chimie physique, dont il conserva la direction jusqu'en 1946, date à laquelle il fut nommé professeur à la Sorbonne.

La première période des recherches de AUDUBERT est marquée par plusieurs publications en collaboration avec CHENEVEAU. Elles ont trait à la néphélométrie; une étude de la loi reliant le coefficient d'absorption au nombre et aux dimensions des particules, une méthode de dosage optique des suspensions et des précipités. Sa thèse, soutenue en 1922, concerne encore les suspensions à un point de vue nouveau il est vrai, qui est l'effet de la lumière sur ces systèmes. Ayant observé par hasard que des suspensions de gomme gutte, de mastic, de soufre, contenues dans des tubes voisins d'une source de lumière, floculent principalement sur le côté le plus éclairé, AUDUBERT a étudié systématiquement ce phénomène. Il mit en évidence que les radiations de courte longueur d'onde accélèrent, et que les radiations de grande longueur d'onde retardent la croissance des particules.

Vient ensuite une série de travaux sur l'électrochimie des colloïdes et des suspensions; étude, en collaboration avec Mlle QUINTIN, de l'effet de l'adsorption dans l'électrophorèse, application de la théorie de Debye à la mobilité des sols de mastic et de gomme gutte, analyse, avec CARPENI, de l'origine de la charge superficielle des particules.

On doit rattacher au même ordre de recherches celles qui sont relatives aux actions de la lumière sur les électrodes. L'origine de ce phénomène découvert par BECQUEREL il y a plus d'un siècle, a suscité deux types différents d'explications. Selon les uns, le phénomène primaire est une émission d'électrons provenant de l'électrode. Selon les autres, il s'agit d'une réaction photochimique, l'origine de la force électromotrice étant dans la solution. AUDUBERT découvre que la polarisation de la lame joue un rôle essentiel : le photopotentiel, négatif quand la polarisation est positive, devient positif quand on inverse celle-ci. Le potentiel d'inversion est une grandeur caractéristique pour tous les électrolytes étudiés, quelle que soit leur concentration. Il varie avec le potentiel de la lame à l'obscurité. D'autre part la présence de l'eau est indispensable pour que se produise un effet BECQUEREL. Tous ces faits suggèrent l'hypothèse qu'on a généralement affaire à une photolyse de l'eau entraînant un déplacement des équilibres d'oxydoréduction au niveau des électrodes, et AUDUBERT en donne une représentation quantitative.

On retrouve la même manière de traiter les rapports entre solutions et électrodes dans la longue suite de recherches sur le mécanisme de l'électrolyse. Mais ici s'ajoutent nécessairement des considérations cinétiques. L'idée primitive qui remonte à 1924 a pris sa forme définitive en 1942. Des réactions qui se font à l'électrode, la plus lente est l'ionisation ou la décharge. Considérons ce dernier processus. Le nombre des ions déchargés par unité de temps dépend de la proportion de ceux qui ont atteint un niveau d'énergie suffisant dans une distribution de BOLTZMANN. Pour un ion qui arrive à l'électrode, porté dans un champ électrique, cette énergie d'activation est abaissée d'une quantité correspondant à une fraction de l'énergie cinétique provenant du champ. Un effet semblable a lieu pour l'ionisation. AUDUBERT a établi sur cette base une expression du courant résultant qui, pour les fortes surtensions, redonne la relation classique de TAFEL.

Les vérifications expérimentales de cette conception ont constitué une part importante de l'activité du laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S. dans les quinze dernières années. Elles ont porté sur la polarisation anodique des métaux, la surtension de l'hydrogène, l'électrooxydation et l'électroréduction. Ces travaux, effectués par AUDUBERT et ses collaborateurs CORNEVIN, VERDIER, BONNEMAY, LEWARTOWICZ, ont établi l'utilité de sa théorie pour obtenir des informations sur les processus élémentaires dont les électrodes sont le siège.

Bien que AUDUBERT fut surtout connu pour ses réalisations en électrochimie, c'est peut-être dans un autre domaine que se sont manifestées au plus haut point ses qualités, l'imagination, l'habileté expérimentale, et, ce qui à première vue ne paraissait pas dans sa nature impulsive, la minutie et la patience.

Ses recherches sur l'émission de rayonnement ultraviolet par les réactions chimiques ont débuté en 1933. Elles n'ont été possibles que grâce à des procédés de mesure de très haute sensibilité que AUDUBERT mit au point avec quelques collaborateurs dont Van DOORMAL, VIKTORIN, MATLER. Les dispositifs utilisés sont constitués par des cellules photoélectriques montées d'une manière analogue au compteur de GEIGER-MÜLLER : les électrons expulsés de la cathode photosensible produisent l'ionisation

du gaz. On peut obtenir des réponses à des rayonnements de quelques 10^{-11} et plus facilement 10^{-9} erg par seconde et cm^2. Pour avoir en main des photocompteurs reproductibles et suffisamment fidèles, il fallut essayer de nombreuses substances photosensibles, fixer leur seuil et leur domaine spectral.

Si AUDUBERT n'a pas hésité devant la laborieuse mise en œuvre des photocompteurs, c'est qu'il y voyait le moyen d'attaquer des problèmes tout à fait nouveaux. On n'était pas sans savoir que certaines réactions chimiques émettent du rayonnement ultraviolet. Mais les difficultés expérimentales étaient telles que beaucoup de chercheurs avaient abandonné cette voie prometteuse.

AUDUBERT a tout d'abord montré la généralité du phénomène. Les réactions qu'il a étudiées se groupent en trois catégories suivant le domaine spectral de l'émission. Ce domaine peut être précisé grâce à l'emploi de cellules inégalement sensibles aux diverses longueurs d'onde. La neutralisation d'un acide par une base, l'oxydation par l'oxygène du pyrogallate et de l'hydrosulfite de sodium, la décomposition par l'eau des amalgames de magnésium, de sodium et d'ammonium ont un domaine d'émission pouvant s'étendre de 4 000 à 2 100 Å. L'action de l'iode et du brome sur les oxalates de potassium et de sodium, l'oxydation de l'alcool éthylique par l'acide chromique donnent naissance à du rayonnement de grande longueur d'onde, supérieur à 2 300 Å. Enfin l'oxydation du glucose par le permanganate et du sulfite par l'oxygène émet du rayonnement de courte longueur d'onde, inférieur à 2 300 Å.

Les quanta produits dans ce troisième groupe de réactions correspondent à des chaleurs moléculaires de l'ordre de 155 à 165 kilocalories. De simples désactivations de molécules activées par l'agitation thermique ne rendent pas compte d'une si grande libération d'énergie. On peut admettre qu'un petit nombre de molécules formées par la réaction conserve pendant un certain temps, en plus de son énergie d'activation, l'énergie résultant de la réaction elle-même. La rencontre de deux molécules dans cet état métastable est susceptible de donner de grands quanta. Il peut s'agir aussi de radicaux libres excités. C'est de cette manière par exemple que AUDUBERT interprète l'émission par oxydation électrochimique de l'aluminium. Elle résulte de la désactivation du radical $(OH)^*$ par retour à l'état normal ou par rencontre avec un autre radical activé.

Certains métaux, aluminium, tantale, magnésium, utilisés comme anodes dans des électrolytes variés, présentent des phénomènes de polarisation accompagnés non seulement de luminescence visible, mais aussi de radiations de courte longueur d'onde.

La thermolyse de la plupart des azotures s'accompagne d'une forte émission de radiations ultraviolettes qui augmente avec la température suivant la relation d'ARRHENIUS. Il est donc possible dans ce cas de déterminer les énergies d'activation des réactions photogéniques. Ici, l'azoture donne naissance à de l'azote activé N_2 responsable des réactions par chaîne et dont le retour à l'état normal engendre le quantum ultraviolet. En collaboration avec RACZ, AUDUBERT a déterminé la vie moyenne de cet azote activé, grâce à une électrolyse discontinue d'azoture de sodium, le compte-photons étant démasqué à chaque passage de courant avec un retard déterminé. La vie moyenne apparente ainsi trouvée atteint $2{,}5 \times 10^{-3}$ secondes.

Je citerai encore les recherches avec RACZ sur le mécanisme de la combustion du carbone qui, au-dessus de 1 500°, émet un rayonnement ultraviolet; la mise en évidence, avec Mme LORMEAU, des molécules gazeuses excitées par les particules α, l'étude, avec BONNEMAY et Mlle LAUTOUT, des phénomènes de phosphorescence dans l'ultraviolet durant 24 et 48 heures, quand on expose certains cristaux aux rayons X. Dans le cas du quartz, quand le déclin d'une première phosphorescence est terminé, on peut par irradiation avec de la lumière bleue ou du proche ultraviolet, faire apparaître une nouvelle phosphorescence de longueur d'onde plus courte que la première.

Entre temps, faisant avec Robert LÉVY une incursion en biologie, AUDUBERT utilisa ses compteurs pour reprendre la question controversée des rayonnements de source biologique. L'émission du rayonnement ultraviolet par les nerfs excités et par des œufs en cours de développement fut démontrée d'une manière irréfutable, rien d'ailleurs ne permettant de lui attribuer une action mitogénétique.

Dans le cadre de cette Notice, je ne puis donner plus de détails sur cet ensemble de travaux d'une brillante originalité, riches de découvertes et de vues nouvelles.

AUDUBERT avait une endurance peu commune. Montagnard, grand nageur aussi, sa résistance physique lui permit d'accomplir, en assumant beaucoup d'autres tâches, l'œuvre que j'ai essayé de résumer.

En dehors de son enseignement à la Sorbonne et au Conservatoire National des Arts et Métiers, il dirigeait les laboratoires d'électrolyse et d'électrophorèse du Centre National de la Recherche Scientifique. Il s'intéressait volontiers aux applications pratiques de l'électrochimie et on lui doit des inventions qui représentent de sérieux progrès techniques. Il a écrit une douzaine de livres dont le dernier, en collaboration avec DE MENDE date à peine de quelques mois. Longtemps Secrétaire général, puis Président de la Société de Chimie physique il a dirigé pendant quinze ans le *Journal de Chimie physique* et lui a donné un nouvel essor. C'est lui qui en a

fait, selon les termes de l'éminent successeur de Ph. A. GUYE, le grand organe d'expression française de la chimie physique, comme l'avait désiré son fondateur. Enfin il fut chargé au cours de sa carrière, d'importantes missions à l'Étranger et dans la France d'Outre-Mer : par son esprit et son caractère, il a gagné à notre pays de précieuses sympathies.

Si intense qu'ait été son activité professionnelle, il y avait chez AUDUBERT une certaine ferveur de vivre qui l'empêchait de s'en contenter entièrement. Il aimait la musique qu'il avait étudiée au Conservatoire de Bordeaux et qu'il ne délaissa jamais complètement. Il s'intéressait à tous les mouvements d'idée et, en toute indépendance, y prenait volontiers position. Rappelons enfin qu'il contribua courageusement à préparer la lutte pour la Libération.

René AUDUBERT paraissait devoir défier l'âge. La soixantaine avait passé sans rien diminuer de son allant, de son charme et de son enthousiasme. Ceux qui ont vécu à ses côtés, qui ont travaillé dans l'atmosphère joyeuse qu'il créait, savent tout ce que l'on pouvait encore attendre de lui.

René WURMSER.

ELECTRO-CHIMIE DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS (*)

par G. SCHMID

[*Professeur à l'Université de Cologne.*]

Le domaine de recherches dont je me propose de vous entretenir aujourd'hui, c'est-à-dire l'électro-chimie des membranes échangeuses d'ions, est encore nouveau et, par conséquent, encore peu connu. Ce n'est d'ailleurs qu'au cours des cinq dernières années, que l'on a réussi à préparer, au moyen des résines échangeuses d'ions proprement dites, des membranes sous une forme utilisable à l'échelle du laboratoire. Dans les milieux initiés, on est cependant d'accord quant à l'importance de ce domaine de recherches et aux possibilités d'applications techniques énormes, de sorte que, par exemple, en Amérique, on a déjà investi pour l'étude de ces questions, des capitaux comparables à ceux, qui ont dû être engagés pour la mise au point de la première bombe atomique. Grâce à cette dépense énorme, nous aurons probablement bientôt à notre disposition, également dans la technique, un procédé nouveau, dont la portée est encore imprévisible aujourd'hui.

Vous n'ignorez pas que la nature a appris, il y a déjà quelques centaines de millions d'années, à adapter ses récipients à la dimension des acteurs du processus chimique, c'est-à-dire des molécules, et qu'elle s'est mise à travailler dans les organismes vivants avec des membranes semi-perméables, avec des systèmes capillaires à structure. La facilité inouïe, avec laquelle l'organisme biologique effectue les synthèses et réactions chimiques les plus compliquées, restera encore bien longtemps un mystère pour nous. Nous sommes évidemment encore très éloignés de l'obtention de membranes à structure chimique telles qu'elles existent dans les systèmes biologiques, mais un tout premier pas dans ce sens, évidemment encore très modeste, à été franchi par l'utilisation des résines échangeuses d'ions, surtout sous forme de membranes.

Il est difficile de fabriquer des membranes avec une matière d'échange pure, et on n'y est parvenu qu'au cours des 5 dernières années. Les résultats des recherches plus anciennes ont été obtenus généralement sur des membranes en collodion, auxquelles on avait incorporé des colorants ou des polyélectrolytes ionisants pour augmenter leur charge. Les membranes en matière échangeuse pure ont tendance à être cassantes, on éprouve des difficultés à les serrer dans des appareils, pour y faire passer, par exemple, de l'eau, et déterminer la grandeur importante de la perméabilité hydrodynamique. Bien que toutes les firmes importantes qui fabriquent des échangeurs d'ions soient en mesure de livrer dès à présent des membranes en cette matière, le perfectionnement des procédés n'est nullement achevé et on s'efforce depuis quelques années activement et au prix de dépenses considérables, à mettre au point des membranes solides en matière échangeuse d'ions, en particulier dans les pays qui possèdent des régions non accessibles à l'agriculture. Cela est dû à ce que commence à se dessiner une importante application électro-chimique, savoir l'élimination du sel contenu dans l'eau de mer, ainsi que l'irrigation et l'utilisation agricole de régions pauvres en eau, inexploitées jusqu'à présent.

Les calculs ont démontré que ce problème pourra être résolu le plus économiquement par l'élimination du sel contenu dans l'eau de mer au moyen d'une électro-dialyse avec des membranes d'échange cationique et anionique.

Après ces aperçus, d'ordre général, nous allons nous en tenir exclusivement, à l'*électro-chimie* des membranes d'échange ionique, et nous négligerons totalement les multiples essais effectués pour tirer profit également des forces *chimiques* dans des systèmes capillaires à pores fins.

Nous considérons aujourd'hui les échangeurs d'ions comme des assemblages sous forme de gel de macromolécules linéaires, le plus souvent réticulées, qui, introduites dans de l'eau ou en solution, fixent une telle quantité d'eau, qu'il se forme des cavités de l'ordre de grandeur de 10 Angström. Sur les fils des molécules, qui peuvent se composer par exemple de molécules de polystyrolène, sont fixés des constituants chimiques, porteurs de charge positifs ou négatifs. Ces porteurs de charge sont pour ainsi dire cloués à la matrice de l'édifice colloïdal macromoléculaire. Par contre, les ions de

(*) Conférence faite le 13 novembre 1957 devant la Société de Chimie physique.

charge opposée, les « ions complémentaires » (Gegenionen), qui doivent en effet être présents, pour maintenir l'électroneutralité, peuvent se déplacer librement dans l'eau des cavités et ne sont maintenus à l'intérieur du gel que par l'attraction électrostatique. Ils sont, cependant, échangeables par d'autres véhiculeurs de charge d'après les lois de la neutralité électrique. C'est pour cela que nous parlons d'ailleurs d'« *échangeurs d'ions* », et je suppose que vous connaissez cette structure fondamentale. Du point de vue électro-chimique, on pourrait dire approximativement : un échangeur d'ions est un électrolyte, dans lequel une sorte d'ions est clouée à l'édifice d'un gel macromoléculaire.

Cette conception de la structure fondamentale électro-chimique des échangeurs d'ions, connue aujourd'hui d'une manière générale sous le nom de « théorie des ions fixés », a été établie en 1935 par Teorell et par Mayer et Siewers. Elle a pu être vérifiée principalement par la mesure des potentiels de dialyse et des nombres de transport et de leur variation en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Je crois que vous connaissez déjà cette théorie et ses conséquences pour les potentiels de dialyse, et je ne veux pas en parler ici. Seulement, je veux rappeler les deux équations fondamentales qui sont la base de cette théorie; je ne les écris que pour les électrolytes binaires de grande dilution :
l'équation de l'électroneutralité : $c_{gegen} = c_{co} + A$ et
l'équation de l'équilibre de Donnan $c_{gegen} \cdot c_{co} = C^2_{extér.}$

Les « *c* » *minuscules* représentent dans ces formules les concentrations ou les activités des ions dans le liquide contenu dans les pores, tandis que les « C » majuscules les représentent dans la solution extérieure. « A » signifie la concentration des ions fixés, rapportée au litre de liquide imbibé.

c_{gegen} est la concentration des ions complémentaires. Mais il y a aussi à l'intérieur des pores quelques ions chargé d'électricité de même signe que les ions fixés, et on peut les appeler [comme Schlögl a proposé] co-ions [Co-Ionen]. c_{co} est la concentration de ces Co-ions.

Je suppose que vous connaissez très bien ces deux formules fondamentales et les conclusions que surtout Meyer et Siewers en ont tiré. Dans ma conférence, j'aimerais cependant vous donner un aperçu très bref, évidemment nécessairement incomplet, du développement plus récent de la *théorie électrochimique* de ces membranes. Il va sans dire que pour calculer et dominer de tels processus de membranes, par exemple le dessalage de l'eau de mer, il est nécessaire de considérer une intervention simultanée compliquée de la migration des ions, de l'électroosmose, de l'effet Joule, de l'empêchement de Donnan de la diffusion, etc..., et seule la recherche précise des relations fondamentales, la mesure de la conductibilité du liquide contenu dans les pores, des nombres de transport, des potentiels de dialyse, de l'électroosmose ainsi que l'application des théories électrochimiques peuvent rendre possible le développement rationnel d'installations pratiques. En réalité un développement actif est en cours, qu'il m'est impossible de vous décrire, même approximativement, faute de temps. Je vais essayer seulement de montrer sur *un seul* exemple, celui de l'électro-osmose, combien il est souvent nécessaire de s'écarter fondamentalement des anciennes façons de penser de l'électrochimie, et comme on arrive ainsi à des résultats surprenants. J'espère que vous me permettrez d'emprunter cet exemple à mes propres recherches, et je vous prie de n'y voir aucun jugement d'appréciation de ma part.

Abordons tout d'abord le problème très simple et naturellement fondamental de la conductibilité électrique d'une membrane échangeuse d'ions. Il est facile de la mesurer suivant les méthodes habituelles de mesure de conductibilité, de sorte qu'il est inutile d'insister sur ce sujet. On pourrait poser ensuite, à peu près comme suit, la première question de nature théorique : est-il possible de calculer la conductibilité électrique d'un échangeur d'ions en évaluant, à l'aide de l'équation de Donnan, la concentration des ions complémentaires et des co-ions à l'intérieur des pores, et en multipliant celle-ci de la manière usuelle par les mobilités connues des ions? Pour l'équation de Donnan, on se sert évidemment de la concentration des ions fixés que l'on peut déterminer expérimentalement soit par analyse, soit à partir de la capacité de l'échangeur, soit par l'entremise des potentiels de dialyse. La teneur en eau d'imbibition est, elle aussi, facilement accessible expérimentalement. On devrait par conséquent pouvoir calculer conformément aux deux équations que je viens d'écrire au tableau

$$c_{gegen}\, c_{co} = C^2$$
$$c_{gegen} = c_{co} + A$$

la conductibilité de la solution à l'intérieur des pores pour chaque solution saline d'une concentration donnée, à partir de la concentration des ions fixés A et de la concentration C de la solution extérieure. Pour pouvoir calculer d'après cela entièrement la conductibilité de la membrane dans sa totalité, il est évidemment nécessaire de connaître l'influence de l'édifice du gel non conducteur, car le liquide des pores se trouve dans un enchevêtrement de canaux, de bulles, de fissures ou de pores d'une forme géométrique extrêmement compliquée. Il est possible cependant de déterminer cette influence empiriquement par le même procédé que celui que l'on utilise pour déterminer la constante de cellule d'un vase de conductibilité, en utilisant, pour

l'étalonnage, une solution saline dont la concentration est considérablement supérieure à celle des ions fixés. L'équilibre de DONNAN s'écroule alors, ainsi que le montrent les équations, et la conductibilité de la solution des pores est égale à celle de la solution extérieure. Il est facile alors de déterminer avec une telle solution, l'influence de la matrice de l'édifice du gel en tant que capacité de résistance. Il devrait par conséquent être possible de calculer théoriquement de cette façon la conductibilité d'une membrane et de vérifier par des expériences sa variation en fonction de la concentration du sel.

Nous avons démontré pour la première fois il y a environ sept ans que cette conception est exacte en principe, et permet de calculer d'avance les résultats des mesures [1]. Il a fallu choisir toutefois des conditions qui justifient un calcul aussi simple : On ne peut trouver de lois idéales pour les électrolytes que lorsqu'on travaille avec des solutions fortement diluées. Nous n'avons par conséquent, utilisé alors que des membranes de collodion peu activées électrochimiquement, avec une concentration des ions fixés de 0,01 à 0,001 *n*. En outre, les pores ne devaient pas être trop étroits, faute de quoi, des empêchements stériques de la mobilité des ions auraient été à craindre. Ils ne devaient, cependant, pas davantage être trop larges, car dans ce cas, notre conception fondamentale de considérer la membrane non pas comme un système hétéro-poreux avec charge des parois, mais comme un simple électrolyte avec des ions bien solidement fixés, n'aurait plus été valable. C'est pourquoi nous avons choisi des séries de membranes avec pores d'un rayon d'environ 10 Å à 500 Angström. Dans ce domaine, nous avons obtenu effectivement, pour différentes solutions diluées de chlorure de potassium, les conductibilités des membranes calculées à priori. Dans le cas particulièrement simple d'un sel à mobilité égale des cations et des anions, on a, pour l'influence de la concentration, la formule très simple :

$$\varkappa_i = \varkappa\sqrt{1+\left(\frac{A}{2C}\right)^2}$$

où $\varkappa_i$ représente la conductibilité spécifique de la solution à l'intérieur des pores, $\varkappa$ celle du liquide extérieur. « A » représente, comme précédemment, la concentration des ions fixés, et « C » la concentration de la solution saline, dans laquelle plonge la membrane. Indépendamment de nous, et à peu près en même temps, TEORELL [2] a indiqué une formulation générale pour des électrolytes quelconques, sur la base de la même conception fondamentale.

Par conséquent, bien que l'idée de base soit vraisemblablement exacte, les formules n'ont qu'une valeur limitée pour la pratique des membranes échangeuses d'ions, parce que les hypothèses du cas idéal d'électrolytes dilués ne sont plus satisfaites dans ce cas, et que des empêchements stériques jouent, sans aucun doute, un rôle dans les membranes échangeuses à pores étroits.

On pourrait essayer, il est vrai, de tenir compte des effets des forces interioniques par les coefficients de conductibilité.

Il s'y ajoute cependant un fait fondamentalement nouveau, qui ne jouait aucun rôle important en électrochimie classique, et auquel personne n'avait par conséquent songé tout d'abord. Ce fait nouveau et intéressant, c'est la *conductibilité due aux courants de convection* par suite de l'électro-osmose.

Nous tâcherons d'expliquer ce phénomène à l'aide d'un raisonnement extrêmement simple. Supposons que le tube de verre représenté à gauche sur la figure soit rempli d'une solution de chlorure de potassium. Ensuite, à l'aide des deux électrodes en platine, nous faisons passer un courant électrique dans la solution contenue dans le tube horizontal. La solution présente une certaine conductibilité, le courant est transporté à parties égales par les cations et les anions. Supposons à présent, que vienne un magicien, et que celui-ci arrête brusquement les ions chlore dans le compartiment et empêche leur migration, sans cependant rien changer aux conditions hydrodynamiques. Ils sont maintenant, pour ainsi dire, fixés par un édifice de gel totalement inactif au point de vue hydrodynamique. Les ions chlore n'interviennent donc plus pour la conductibilité. Que devient dans ce cas la conductibilité de la solution? Eh bien, me répondra-t-on, si la moitié des ions n'intervient plus, la conductibilité de la solution sera réduite de moitié.

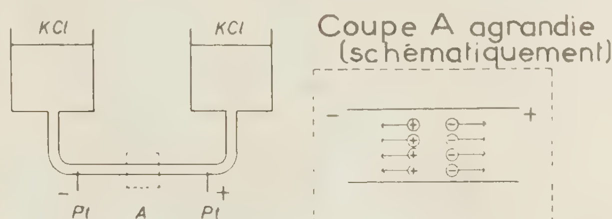


Fig. 1.

Cette réponse est erronée. La réponse exacte est la suivante : la conductibilité n'est nullement modifiée de ce fait. Ce que les ions chlore ont perdu en mobilité, les ions potassium le regagnent du fait que le liquide se déplace maintenant avec eux et les entraîne dans la direction de la cathode.

Nous ne devons pas perdre de vue en effet, que les ions chargés sont attirés dans une certaine direction dans un champ électrique, et que la force, qui s'exerce sur eux, est transmise totalement au liquide par frottement. Le fait, que nous n'observons nor-

malement aucun mouvement du liquide dans le champ électrique, provient uniquement de ce que nous avons normalement dans la solution un nombre toujours égal de charges positives et négatives, c'est-à-dire, que les solutions sont électriquement neutres. Lorsque les deux espèces d'ions se déplacent, ainsi que le montre le schéma de droite, dans lequel les ions positifs et négatifs sont représentés légèrement décalés les uns par rapport aux autres, il est évident, que les forces restent en équilibre et que le liquide n'est soumis à aucune accélération dans son ensemble. Supposons un instant, que le magicien arrête non seulement les ions chlore, mais également l'eau. Dans ce cas, la conductibilité se reduirait indubitablement de moitié. Mais, lorsque seuls les ions chlore sont arrêtés, les ions potassium exercent par leur mouvement une force unilatérale sur le liquide: le liquide se met en mouvement dans le même sens, et s'accélère jusqu'à ce que l'équilibre des forces soit rétabli, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il soit retenu tout aussi fortement par les ions fixés, et que le mouvement relatif entre les ions chlore fixés et l'eau ait atteint la même valeur que précédemment. La conductibilité ne subira par conséquent pas la moindre modification, mais, ce qui était précédemment la conductibilité par migration des ions chlore, par conséquent la conductibilité électrolytique réelle, devient à présent la conductibilité par convection des ions potassium. Alors qu'ils se déplacent toujours à la même vitesse par rapport à l'eau, ils sont entraînés de plus par le courant d'eau sous l'action de la convection.

Ce que je vous ai décrit ici par un raisonnement, est exactement ce que nous connaissons depuis longtemps dans les systèmes poreux sous le nom d'électro-osmose. Nous avons pu démontrer en fait, qu'en ce qui concerne les échangeurs d'ions, la grandeur de la conductibilité doit comprendre incontestablement la grandeur de l'électro-osmose. Nous devons tenir compte ici, en plus de la conductibilité électrolytique, d'une conductibilité par convection, dont la grandeur peut être la même que la première. Les ions fixés ne sont par conséquent pas étrangers à la conductibilité, mais ils contribuent au contraire de façon déterminante à la conductibilité, malgré leur état de repos, par suite de l'électro-osmose qu'ils provoquent.

Je n'insisterai pas sur les calculs quantitatifs et sur les relations entre la conductibilité par convection et les grandeurs électro-osmotiques ([3]). Il n'a été possible de les confirmer jusqu'à présent que partiellement en raison des difficultés que l'on éprouve à fabriquer des membranes présentant une perméabilité élevée à l'eau et des concentrations élevées d'ions fixés. Je me contenterai de vous retracer uniquement les idées générales. Il est évident, que l'électro-osmose, elle-même, présente également un intérêt considérable, car il est naturellement intéressant de savoir, pour tous les projets pratiques, non seulement ce que font les ions, mais également ce que fait l'eau.

Nous nous sommes tournés par conséquent de façon approfondie vers l'étude de l'*électro-osmose* ([4]). De nouveau, nous avons dû nous écarter, pour les principes de base, des façons de penser traditionnelles, et adopter des voies nouvelles, que je vais vous décrire brièvement, mais suffisamment, pour vous permettre de reconnaître la conception nouvelle.

Comme vous savez, on décrit les phénomènes de l'électro-osmose, d'après Helmholtz et Smoluchovski, par le potentiel électro-cinétique, que l'on désigne généralement dans les formules par ζ. Il représente la chute de potentiel dans la couche double électrique de Helmholtz, qui se développe sur les parois d'un capillaire. Le transport électro-osmotique de l'eau à travers une couche poreuse a pour valeur, d'après Helmholtz-Smoluchovski :

$$v = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\varkappa} \cdot i$$

où ζ représente le potentiel électro-cinétique, ε la constante diélectrique, η la viscosité et $\varkappa$ la conductibilité spécifique du liquide contenu dans les pores. « v » représente alors le volume d'eau transporté en une seconde par l'électro-osmose, lorsque l'on fait passer dans le système poreux un courant électrique d'une intensité égale à « i ». Le même potentiel ζ permet de décrire également, par des formules similaires, les autres phénomènes électro-cinétiques pour une même substance et une même solution, comme — par exemple — l'électrophorèse, le potentiel d'écoulement, le potentiel de sédimentation ou la pression électro-osmotique. Toutes ces formules impliquent quelques suppositions fâcheuses, que j'énumèrerai brièvement :

1) la loi de Poiseuille du frottement du liquide sur les parois du tube capillaire doit être satisfaite;

2) par η il faut entendre la viscosité du liquide des pores qui peut avoir, notamment dans les systèmes à pores fins, des valeurs inconnues, autres que la viscosité du liquide extérieur, dans lequel on plonge le système. Cette dernière est la seule mesurable, et il n'existe encore aucune méthode théorique ou expérimentale utilisable, permettant de calculer ou de mesurer la viscosité du liquide contenu dans les pores;

3) il en est de même pour $\varkappa$. La valeur $\varkappa$ également est la conductibilité spécifique du liquide des pores, qui, ainsi que nous l'avons vu plus haut, peut cependant être calculée avec nos formules pour les solutions diluées idéales et déterminée aussi expérimentalement. Nous avons désigné dans ce cas cette grandeur par $\varkappa_i$;

4) la condition, qui nous intéresse à présent avant tout, et dont il n'est généralement pas tenu compte, est celle stipulant que le rayon des pores doit être très grand en comparaison de l'épaisseur de la couche double de HELMHOLTZ.

Cette dernière condition est évidemment satisfaite lorsqu'il s'agit de capillaires macroscopiques. HELMHOLTZ n'a d'ailleurs songé qu'à des capillaires macroscopiques. Elle n'est absolument plus satisfaite pour les membranes échangeuses d'ions avec leurs pores à dispersion moléculaire. Nous savons exactement aujourd'hui que la couche double électrique sur les surfaces est diffuse et quelle a une épaisseur d'environ 100 Angström dans des solutions électrolytiques modérément diluées. Les rayons des pores des membranes échangeuses à pores fins sont cependant de l'ordre de 10 Angström, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur inférieur à celui de la couche double électrique. Malgré cela, les biologistes, les médecins, et aussi les chimistes parlent toujours du potentiel ζ de membranes de collodion ou de membranes biologiques, bien que cela soit entièrement dénué de sens. Il est absolument évident, que cette couche double électrique ne trouverait aucune place dans les pores fins, et en y réfléchissant davantage, on éprouve d'ailleurs des difficultés à parler encore de « surfaces de séparation de phases », lorsqu'il s'agit de systèmes de ce genre, qui se trouvent presqu'à l'état de dispersion moléculaire. En effet, lorsque les pores se réduisent aux dimensions moléculaires, il devient déjà très problématique par définition, de savoir si l'on doit considérer de tels systèmes comme homogènes ou hétérogènes; les notions de la surface de séparations de phases ou de couche double électrique perdent leur sens, lorsque les « parois des pores » se composent de chaînes moléculaires isolées. On a coutume de désigner les systèmes à l'état de dispersion moléculaire comme des phases homogènes.

C'est pourquoi nous avons dû abandonner entièrement la théorie classique de l'électro-osmose, qui a été développée en se basant sur des systèmes capillaires à pores grossiers, et qui n'est justifiée que pour ceux-ci. Elle ne peut absolument pas être étendue aux membranes échangeuses d'ions. Nous avons estimé au contraire que, lorsqu'il s'agit de systèmes capillaires à pores fins, il convient de développer la théorie de l'électro-osmose pour les systèmes homogènes, de considérer les échangeurs d'ions ainsi que les membranes de collodion à pores fins comme des électrolytes forts, dans lesquels l'une des espèces d'ions est fixée à l'édifice d'un gel, ainsi que je lai mentionné au début de ma conférence.

Pour pouvoir établir les formules fondamentales simples de l'électro-osmose, nous devons évidemment procéder également à des idéalisations. Nous définissons cependant le cas idéal à l'inverse de ce qu'à fait HELMHOLTZ. Ce dernier a considéré comme idéal le cas où les charges mobiles des ions complémentaires constituent une couche de condensateur infiniment mince sur la surface des pores; exactement en sens inverse, nous considérons comme idéal le cas, où les porteurs de charges mobiles sont répartis statistiquement de façon uniforme dans le liquide des pores, comme dans un électrolyte dilué. Nous savons très bien par la théorie des électrolytes forts, que ce cas idéal n'est satisfait rigoureusement que dans des solutions infiniment diluées; mais nous savons aussi, qu'elle est satisfaite encore, au moins en première approximation, dans des solutions modérément concentrées. Nous avons rattaché par conséquent les principes de l'électro-osmose à la théorie des électrolytes forts. Les formules, que nous déduisons, doivent être d'autant plus valables que les concentrations des ions dans la solution et des ions fixés deviennent plus faibles. C'est pour cette raison, que nous avons utilisé pour vérifier nos résultats des membranes de collodion à faible concentration d'ions fixés et des solutions salines diluées.

Le développement mathématique de cette idée fondamentale est considérablement plus simple que les mises en équation de HELMHOLTZ, et donne lieu à des formules qui sont plus facilement contrôlables et peuvent prétendre à un degré de certitude bien plus grand que les formules de HELMHOLTZ-SMOLUCHOVSKI. Il est à espérer que nous serons bientôt mieux renseignés sur l'électro-osmose des systèmes capillaires à pores fins que sur celle des systèmes à pores grossiers.

La mise en équation est tellement simple, qu'il m'est possible de l'expliquer brièvement, tout au moins pour l'*une* des formules. Nous désignons la perméabilité hydrodynamique d'une membrane par D_H. Elle indique la vitesse de filtration de l'eau, lorsqu'on l'oblige à traverser la membrane sous une pression d'une atmosphère, et c'est une grandeur, qu'il est possible de déterminer expérimentalement. C'est tout simplement la constante de proportionnalité entre la différence de pression Δ_p et la vitesse « v » de l'écoulement du liquide dans la formule :

$$v = D_H \cdot \Delta p.$$

Si nous réalisons à présent une électro-osmose, nous ne pressons plus le liquide mécaniquement à travers la membrane, mais nous l'attirons électriquement à travers elle. Nous pouvons, cependant, calculer facilement cette force électrique, qui remplace la chute de pression, lorsque nous connaissons la différence du potentiel ΔE, que nous avons appliquée des deux côtés de la membrane, pour réaliser l'électro-osmose. Ainsi qu'il est facile de le montrer, et conformément à un principe bien connu de la

physique, la traction électrique exercée est simplement égale à la densité de charge η multipliée par la différence de potentiel ΔE :

$$\Delta p = \eta \Delta E.$$

Cependant, la densité de la charge dans le liquide des pores peut être calculée avec une extrême simplicité d'après la concentration des ions fixés; elle est en effet $\eta = FA$, où « F » représente la constante de Faraday et « A » la concentration des ions fixés. Car, pour des raisons d'électroneutralité, la concentration ou densité de charge spatiale *mobile* doit être identique à la concentration des ions fixés multipliée par la constante de Faraday. La force de traction du champ électrique appliqué, exercée sur les ions mobiles, et par conséquent, sur le liquide contenu dans les pores, correspond par conséquent à une différence de pression :

$$\Delta p = F.A.\Delta E$$

et par conséquent la vitesse du liquide, qui s'écoule, devient

$$v = D_H\, F.A.\Delta E.$$

Si nous désignons enfin la vitesse du liquide, qui traverse la membrane par électro-osmose pour une chute de potentiel unité, par D_E, égal à $\frac{v}{\Delta E}$ nous obtenons la formule fondamentale électro-osmotique extrêmement simple

$$D_E = F.A.D_H,$$

c'est-à-dire : en supposant la répartition de charge statistiquement uniforme dans le liquide des pores, la perméabilité électro-osmotique est reliée simplement à la perméabilité hydrodynamique par un facteur de proportionnalité égal à la densité de charge spatiale F.A.

Au moyen de considérations tout aussi simples et sûres, on obtient les formules pour toutes les autres grandeurs électro-osmotiques, (voir tableau) par exemple, pour la perméabilité électro-osmotique D_i (voir cliché) de la membrane, lorsque l'on maintient égale à « 1 », non pas la différence de potentiel ΔE, mais l'intensité du courant électrique qui traverse la membrane, ou, pour la pression électro-osmotique p_E, lorsque la différence de potentiel est égale à « 1 », ou pour le potentiel d'écoulement E_p lorsque la différence de pression est égale à « 1 ». Il est également facile de calculer la fraction de la conductibilité qui s'établit par convection à la suite de l'électro-osmose. « L′ » est la conductibilité par convection, « L » la conductibilité totale, que l'on mesure normalement.

Formules de base	Formules rapportées aux « rayons des pores »	Helmholtz-Smoluchovski
$D_E = FAD_H$	$D_E = \frac{1}{8}\frac{FA}{\eta} C_L r^2$	$D_E = \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} C_l$
$D_i = \frac{FA}{L} D_H$	$D_i = \frac{1}{8}\frac{FA}{\eta\varkappa_i} r^2$	$D_i = \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon\zeta}{\eta\varkappa_i}$
$p_E = FA$	$p_E = FA$	$p_E = \frac{2}{\pi}\varepsilon\zeta\frac{1}{r^2}$
$E_p = \frac{FA}{L} D_H$	$E_p = \frac{1}{8}\frac{FA}{\eta\varkappa_i} r^2$	$E_p = \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon\zeta}{\eta\varkappa_i}$
$\frac{L'}{L} = \frac{F^2A^2}{L} D_H$	$\frac{L}{L} = \frac{1}{8}\frac{F^2A^2}{\eta\varkappa_i} r^2$	$\frac{L'}{L} = \frac{1}{8\pi^2}\frac{\varepsilon^2\zeta^2}{\eta\varkappa_i\delta}\frac{1}{r^2}$

J'estime, que ces formules, qui se trouvent dans la colonne de gauche du tableau, et qui relient d'une manière très simple les grandeurs électro-osmotiques à la perméabilité hydrodynamique et à la concentration des ions fixés, sont très sures et reposent sur peu d'hypothèses. En dehors de la supposition de la répartition statistiquement uniforme des ions dans les pores, elles ne comportent pratiquement aucune hypothèse incertaine. En particulier, aucune hypothèse n'a été faite par nous au sujet de la structure des pores de la membrane. Les formules sont donc toujours valables, soit que nous nous représentions la membrane pourvue de pores circulaires ou sillonnée de canaux ou de fissures d'une forme différente, ou de trous en forme de bulles, soit que nous considérions le gel macromoléculaire comme un faisceau de ramilles, une pelote de laine ou une éponge.

Dès le moment cependant, où nous ramenons aux rayons des pores la grandeur phénoménologique de la perméabilité à l'eau D_H, ainsi qu'il est possible de le faire d'après des formules connues, nous introduisons des hypothèses plus restrictives, et les formules qui comportent un rayon de pores sont évidemment surchargées d'hypothèses relatives à la forme des pores. J'ai procédé à ce calcul correctif en supposant une structure des pores désordonnée, conformément à une formule de Bjerrum et Manegold([5]) et porté à côté les formules correspondantes. Elles se trouvent au milieu du cliché. On voit apparaître la viscosité η et la conductibilité $\varkappa_i$ du liquide contenu dans les pores. C_L est la capacité de conductibilité par cm^2 de la membrane, facile à mesurer. « r » représente le rayon des pores.

Ces formules se prêtent en particulier à une comparaison avec les formules de Helmholtz-Smoluchovski, qui sont indiquées à droite sur le cliché. Bien que, tout comme les formules de Helmholtz, ces formules doivent supposer la validité de la loi de Poiseuille, elles comportent cependant une moindre part d'arbitraire, ainsi que le prouve une simple comparaison. On voit très bien que, sous de nombreux rapports, les formules se présentent de la même

manière. Mais à la place du potentiel ζ, qui était toujours déduit exclusivement de mesures électro-cinétiques et ne pouvait être confronté à d'autres méthodes, on trouve maintenant la concentration des ions fixés « A », qu'il est possible de mesurer soit analytiquement par une détermination du groupe acide sulfonique ou de l'azote quaternaire dans la membrane, soit au moyen de la capacité d'échange ou des potentiels de dialyse. Les phénomènes électro-cinétiques ne mènent par conséquent plus à présent à l'existence singulière incontrôlable d'un potentiel ζ, qui serait leur privilège, mais ils se relient d'une manière rationnelle au reste de l'électrochimie.

La signification de la constante diélectrique ε dans les équations de HELMHOLTZ-SMOLUCHOVSKI a de tout temps constitué un casse-tête; en effet, on doit entendre par ε, compte tenu de la façon dont on établit les équations, la constante diélectrique dans la couche double, que l'on ne connaît cependant pas, et qui peut être éventuellement tout à fait différente de celle du liquide libre. Dans nos formules, cette grandeur incertaine a été remplacée par la constante F de Faraday, dont la grandeur ne peut être mise en doute.

La grandeur $\varkappa_l$ représente dans les deux équations la conductibilité spécifique du liquide des pores, et non la conductibilité du liquide, qui les baigne. Mais, tandis qu'il n'était possible de rien prévoir sur cette conductibilité dans la théorie de HELMHOLTZ, dans notre formule la valeur de $\varkappa_l$ peut être calculée, en se basant sur l'équilibre de DONNAN, à partir de la même grandeur « A », c'est-à-dire, de la concentration des ions fixés. Je vous ai d'ailleurs indiqué précédemment la formule pour le cas particulièrement simple d'une solution de chlorure de potassium.

Nous avons enfin établi une formule claire et contrôlable, pour la conductibilité de convection L, qui ne contient aucune grandeur nouvelle, alors que SMOLUCHOVSKI devait introduire, pour la formule correspondante de ce qu'il appelait la conductibilité superficielle, une grandeur non contrôlable, savoir l'épaisseur δ de la couche double.

En ce qui concerne la vérification même des formules, celle-ci ne pouvait se faire sur les membranes échangeuses d'ions elles-mêmes, parce que la concentration des ions fixés y est trop élevée. Nous ne devons pas perdre de vue, en effet, que les formules se rapportent à des lois limites, qui ne peuvent être exactement valables, que dans le domaine d'électrolytes fortement dilués. Les membranes de collodion, dont la concentration des ions fixés varie entre 1/100 et 1/1 000 *n*, se prêtent beaucoup mieux à une telle vérification. En vérité, MANEGOLD et SOLF([6]) ont remarqué déjà en 1931, que les variations des grandeurs électro-osmotiques de la membrane de collodion, en fonction du rayon des pores, ne correspondaient pas aux formules de HELMHOLTZ et SMOLUCHOVSKI. Ces auteurs ont découvert par des essais méthodiques approfondis, que la perméabilité électro-osmotique D_l n'est pas indépendante du rayon des pores, ainsi que l'exige la formule de HELMHOLTZ, mais qu'elle augmente comme le carré du rayon des pores. Mais c'est présicément ce que prévoit notre formule, établie vingt ans plus tard. De même, on a reconnu déjà à cette époque expérimentalement, que la pression électro-osmotique p_E était indépendante du rayon des pores, et les auteurs ont établi que cela n'était pas non plus en accord avec la formule de HELMHOLTZ, sans toutefois pouvoir l'expliquer. On voit, que notre formule rend compte également quantitativement de ce comportement.

Nous avons effectué ensuite nous-mêmes ([7]) des essais sur une assez grande série de membranes de collodion de grandeur de pores et de charge graduées. Nous avons mesuré chaque fois sur la même membrane la conductibilité électrique ainsi que le potentiel de dialyse, et aussi le potentiel d'écoulement dans une solution diluée de chlorure de potassium de concentration variable. Non seulement, nous avons pu confirmer que les variations en fonction du rayon des pores trouvées par MANEGOLD et SOLF correspondaient à nos formules également pour le potentiel d'écoulement, mais nous avons découvert en outre, qu'il est effectivement possible de comprendre, d'un point de vue unique, les trois phénomènes différents de la conductibilité électrique, des potentiels de dialyse et du potentiel de l'écoulement, et de les décrire quantitativement de façon correcte pour des concentrations électrolytiques différentes, avec *une seule* constante arbitraire pour la membrane, savoir la concentration des ions fixés sur la membrane.

Je ne dispose pas du temps nécessaire, pour insister davantage ici sur ces vérifications expérimentales; je me contenterai de faire observer, que nos prévisions relatives à l'existence de valeurs assez élevées de la conductibilité par convection pour les membranes échangeuses d'ions, ont été confirmées entre temps de divers côtés, par exemple par l'école de BONHOEFFER([8]) à Göttingen, ou par HILLS ([9]) et ses collaborateurs à Londres.

Pour pouvoir procéder également sous ce rapport à des vérifications quantitatives, il est nécessaire de fabriquer des membranes échangeuses nouvelles possédant une perméabilité à l'eau plus élevée et par conséquent mieux mesurable. Nous nous occupons à Cologne de la mise au point de telles membranes.

En résumé, on peut donc dire, que tout au moins dans le cas-limite d'une haute dilution, il a été possible d'établir les bases d'une électro-chimie

uniforme des membranes chargées, qui relie la conductibilité, l'électro-osmose, et les potentiels de dialyse aux lois bien connues des solutions diluées d'électrolytes forts. L'électro-osmose dans les systèmes capillaires à pores fins n'a pas son origine dans les couches doubles électriques, mais elle se manifeste quand nous retenons l'une des espèces d'ions dans un électrolyte tout à fait usuel; le champ électrique provoque alors automatiquement, par le déplacement de l'autre espèce d'ions, ce que nous appelons l'électro-osmose. Jusqu'à présent nous n'avons pu établir que les lois limites pour des solutions fortement diluées, mais nous avons néanmoins établi ainsi une base, que nous pouvons chercher à étendre à des concentrations plus élevées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Schmid et H. Schwarz. — *Zeitschr. Elektrochemie*, 1951, **55**, 297.

(2) T. Teorell. — *Zeitschr. Elektrochemie*, 1951, **55**, 460.

(3) G. Schmid. — *Zeitschr. Elektrochemie*, 1952, **56**, 181.

(4) G. Schmid. — *Zeitschr. Elektrochemie*, 1950, **54**, 424; 1951, **55**, 229.

(5) N. Bjerrum et E. Manegold. — *Koll.-Ztschr.*, 1927, **43**, 5.

(6) E. Manegold et Solf. — *Koll.-Ztschr.*, 1931, **55**, 273.

(7) G. Schmid et Schwarz. — *Zeitschr. Elektrochemie*, 1951, **55**, 295, 684; 1952, **56**, 35.

(8) Schlögl et Schödel. — *Zeitschr. physik. Chemie* N.F. 1955, **3**, 73; 1955, **5**, 372.

(9) A. Despié et G. I. Hills. — *Discussion, of The Faraday Society*, 1956, **21**, 150.

Séance du 13 *novembre* 1957.

G. Schmid. — **Électrochimie des membranes échangeuses d'ions.**

Importance des membranes échangeuses d'ions pour les applications pratiques de l'électrochimie, en particulier l'adoucissement de l'eau de mer. Production de courant électrique dans les organismes biologiques. Théorie de la structure électrochimique des membranes échangeuses d'ions, avec considération particulière des phénomènes électro-osmotiques et des courants électriques de convections.

Le texte de la conférence sera publié dans le Journal de Chimie physique.

Séance du 27 *novembre* 1957.

I. Epelboin, M. Froment, Mme M.-C. Petit et L. Viet. — **Sur trois méthodes d'étude des traitements électrolytiques des métaux.**

On décrit trois procédés susceptibles de renseigner sur les phénomènes aux électrodes dans une cellule asymétrique dont l'électrode étudiée a une superficie bien inférieure à l'autre.

Le premier procédé est basé sur l'étude de l'impédance R — $j/C\omega$ de la cellule et consiste à superposer au courant continu d'électrolyse un très faible courant alternatif dont la fréquence peut varier entre une fraction de Hz et plusieurs centaines de MHz. Plusieurs exemples montrent que la méthode des schémas équivalents est délicate à appliquer; pour n'en citer que deux, rappelons que l'étude de l'épaisseur de la double couche électrochimique nécessiterait l'extrapolation pour la fréquence 0 et celle de la permittivité des électrolytes concentrés l'extrapolation pour une fréquence infinie. Aussi, les mesures effectuées dans une très large gamme de fréquences renseignent-elles beaucoup plus sûrement sur les phénomènes aux électrodes que l'application des schémas équivalents [1,2]. On décrit les dispositifs utilisés pour ces mesures : lignes coaxiales en très haute fréquence [3], impédancemètres à substitution en basse et très basse fréquence [4,5]. On rappelle qu'à fréquence constante il est intéressant d'appliquer une tension alternative constante, mais on montre que, dans le cas du polissage électrolytique, une amplitude constante permet de déterminer une gamme de fréquences à l'intérieur de laquelle les composantes R et $1/C\omega$ de l'impédance varient dans le même sens que la superficie de l'anode. De plus, les courbes représentant les variations de 2 composantes de Z en fonction de la fréquence, à amplitude constante, sont nettement différentes dans le cas du polissage électrolytique et dans celui de l'oxydation anodique. Elles permettent également de comparer les deux électrodes et montrent que les fortes polarisations cathodiques sont dues à une résistance de couches tandis que les fortes polarisations anodiques sont liées à des phénomènes d'adsorption [6]. Ce dernier résultat a d'ailleurs été confirmé par la méthode de coupure du courant [7].

Le deuxième procédé d'étude [8,9] consiste à observer l'interface électrode-solution électrolytique avec un microscope métallographique dont l'objectif a été remplacé par un objectif à immersion plongé dans l'électrolyte. L'équipement optique est complété par le dispositif à contraste interférentiel Nomarski intercalé entre l'objectif et l'illuminateur. Pour étudier les couches cristallines qui se forment au voisinage de l'anode, on supprime le contraste intéférentiel et on effectue l'examen en lumière polarisée, en nicols croisés. Une étude microcinématographique réalisée en Kodachrome permet de suivre et de distinguer nettement les processus de corrosion, d'oxydation et de polissage anodique de divers métaux : Cu, Ni, Fe, Al, Mg, U, Be et Ga. Les deux procédés (optique et électrique) présentent l'avantage de pouvoir s'utiliser simultanément. Dans le cas du gallium, dont le point de fusion est 29, 75° C, on a pu suivre le processus de la fusion par observation au microscope en même temps que par mesure de l'impédance de la cellule électrolytique dans laquelle on fait fondre l'échantillon. Cela permet d'écarter certaines hypothèses sur le rôle de l'échauffement dans le mécanisme du polissage électrolytique des surfaces métalliques [10].

Le troisième procédé est basé sur la mesure de la tension p de vapeur d'eau d'une enceinte étanche dans laquelle est placée la cellule électrolytique [11]. On peut étudier les variations au cours de l'électrolyse de la teneur en eau libre de la solution, car, à l'équilibre, la tension p est fonction de cette teneur. Le dispositif décrit [12] comprend 2 enceintes identiques rigoureusement thermostatiques à l'intérieur desquelles se trouvent 2 cellules également identiques. On fait varier la polarisation de l'une des cellules et, avec le même hygromètre à chlorure de lithium, on mesure alternativement la tension p dans l'une et l'autre enceinte en fonction du temps. On vérifie que la vitesse α de transfert de l'eau à la surface des solutions électrolytiques est bien régie par la diffusion dans l'électrolyte car on trouve toujours $\frac{\alpha \sqrt{\text{temp}}}{p}$ = constante. On a pu établir, particulièrement dans le cas du polissage électrolytique, que, lorsque l'intensité du courant est limitée, la différence $\Delta\alpha$ entre les valeurs de α dans les 2 enceintes, diminue à tension croissante. La teneur en eau libre de la solution augmente donc avec la tension. L'examen optique et l'étude électrique montrent que ceci est du à la formation d'une couche anhydre au voisinage de l'anode, ce phénomène libérant de l'eau associée qui s'écarte de l'électrode par diffusion. Ceci a été confirmé par des microdosages qui indiquent que la couche anodique s'enrichit en anions (PO_4^{3-} avec les bains d'acide phosphorique, ClO_4^- avec l'acide perchlorique ou les perchlorates) et est conforme à la théorie du polissage électrolytique basée sur l'adsorption des anions à la surface du métal [13].

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Viet. — Diplômes d'études supérieures, octobre 1956.
(2) I. Epelboin, M. Froment et L. Viet. — Colloque Ampère, Rennes, 1957.
(3) J. C. Bluet, I. Epelboin et L. Viet. — *9e réunion C.I.T.C.E.*, Paris, 1957.
(4) I. Epelboin. — *Bul. S.F.E.*, 1955, n° 58, 679.
(5) Mlle M. Bougon. — Diplôme d'études supérieures, Décembre 1955.
(6) I. Epelboin. — Colloque sur les méthodes électrochimiques modernes d'analyse, Paris, 1957.
(7) Ph. Brouillet, I. Epelboin et J. P. Barret. — *9e réunion C.I.T.C.E.*, Paris, 1957.

(8) I. Epelboin, M. Froment et G. Nomarski. — Communication S.F.M., octobre 1957; *Revue de Métallurgie* (à l'impression).
(9) M. Froment. — *Thèse*, Paris, avril 1958 (référence ajoutée en cours d'impression).
(10) I. Epelboin. — Colloque international sur la passivité des métaux, Darmstadt, septembre 1957; *Z. für Elecktrochemie.*
(11) G. Kowalski. — Diplôme d'études supérieures, juillet 1954.
(12) Mme M.C. Petit. — Diplôme d'études supérieures, octobre 1956.
(13) E. Darmois et I. Epelboin. — *C.R. Acad.*, 1953, 237, 501.

Séance du 11 *décembre* 1958.

P. Goldfinger. — **Détermination des constantes de vitesse élémentaire de réactions atomiques et radicalaires.**

Les photochlorurations du tétrachloréthylène et du pentachloréthane sont des réactions par atomes et radicaux libres dont le mécanisme peut être indiqué sans ambiguïté. 17 paramètres expérimentaux de la forme $\log K = B/T + A$ permettent non seulement de calculer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence des 8 étapes élémentaires qui déterminent ce mécanisme, mais aussi d'effectuer de nombreux recoupements. On discute la signification des énergies et des entropies d'activation et l'utilité d'appliquer les techniques employées à d'autres halogénations.

Le texte de la conférence sera publié dans le Journal de Chimie physique.

Séance du 8 *janvier* 1958.

L. Kerwin et M. Cottin. — **Les ions produits par bombardement électronique des vapeurs d'eau et d'eau oxygénée.**

Les ions produits (1) dans un spectromètre de masse par bombardement électronique de la vapeur d'eau sont :



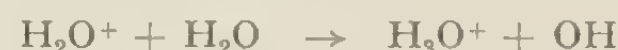
$$H^+, H_2^+, O^+, OH^+, H_2O^+, H_3O^+, H^-, O^-, OH^-.$$

Les abondances de ces différents ions varient peu avec la pression de vapeur admise dans la chambre d'ionisation, exception faite pour H_3O^+ dont l'intensité est sensiblement proportionnelle au carré de la pression et peut atteindre une valeur de 50 % pour une pression de 5 10^{-3} mm de Hg environ.

Une étude identique effectuée avec la vapeur d'eau oxygénée montre qu'une très grande partie de l'échantillon est décomposée thermiquement au contact des parois de la chambre d'ionisation. Cependant la variation des abondances relatives des différents ions observés montre que seuls H_2O^+, $H_2O_2^+$ et OH^- sont dus probablement au bombardement électronique des molécules d'eau oxygénée.

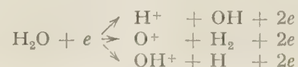
De ces résultats expérimentaux on peut tirer quelques enseignements concernant le mécanisme primaire des effets des radiations ionisantes sur l'eau et les solutions aqueuses.

La prédominance de l'ion H_3O^+, observée aux fortes pressions, permet de penser que cet ion est également l'un des plus abondants lors de la radiolyse de l'eau liquide. D'après les valeurs du potentiel d'apparition données par différents auteurs, cet ion est formé par la réaction, déjà invoquée par Lefort(2) :



$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$$

D'autre part les ions H^+, O^+, OH^+ produits dans le spectromètre de masse ont des abondances relatives qui ne sont pas négligeables. Ces ions sont formés selon les réactions :



$$H_2O + e \rightarrow \begin{cases} H^+ + OH + 2e \\ O^+ + H_2 + 2e \\ OH^+ + H + 2e \end{cases}$$

Ainsi, en admettant qu'il en soit de même à l'état liquide, la formation d'un ion positif ne s'accompagnerait pas toujours, comme on l'admet habituellement, d'un radical OH, mais quelquefois d'hydrogène atomique ou moléculaire.

Enfin les seuls ions négatifs que nous ayons observés sont H^-, O^- et OH^-. Muschlitz et Bailey (3) ont montré, à l'aide d'un spetromètre spécialement conçu, que OH^- est aux fortes pressions l'ion le plus abondant et qu'il est probablement dû aux réactions :



$$H_2O + e \rightarrow H^+ + OH$$
$$H_2O + H^- \rightarrow OH^- + H_2$$

Si on admet que ce processus est également important en milieu condensé, une partie des ions négatifs formés produirait un radical OH et une molécule d'hydrogène, comme l'avaient déjà proposé sous une autre forme Haissinsky et Magat (4).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour les détails expérimentaux, voir L. Kerwin et M. Cottin. — *Can. J. Phys.*, sous presse.
(2) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 351.
(3) E. E. Muschlitz et T. L. Bailey. — *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 681.
(4) M. Haissinsky et M. Magat. *C. R.*, 1951, 232, 954.

J. F. Laurent et J. Bénard. — **Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins.**

L'étude de l'autodiffusion des ions dans des cristaux uniques et dans des agrégats polycristallins des différents halogénures de potassium (KF, KCl, KBr, KI), des différents chlorures alcalins (NaCl, KCl, CsCl) et du fluorure de césium (CsF) a été réalisée en fonction de la température, grâce à l'emploi des isotopes radioactifs des différents éléments utilisés, par la méthode de découpage des échantillons au microtome.

Dans les *cristaux uniques* de ces composés, à l'exclusion de CsCl, et quelle que soit la température, la vitesse de diffusion des cations est toujours supérieure à celle des anions,

Dans tous les cas, l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion des cations est inférieure à celle des anions.

Dans chaque série — halogénures de potassium et chlorures alcalins — l'accroissement du rayon ionique de l'ion variable produit une diminution de l'énergie d'activation d'autodiffusion des deux ions lorsque l'on passe d'un sel à l'autre.

Enfin, cette étude nous a permis de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans tous les halogénures alcalins monocristallins.

Dans les *polycristaux* de ces composés, à l'exclusion des sels de césium, la vitesse de diffusion du cation est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux, par contre celle des anions s'accroît et cet accroissement est d'autant plus important que la dimension moyenne des cristaux constituant les agrégats polycristallins est plus petite.

Dans tous les cas, l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux.

Il est possible de relier cet accroissement de vitesse de diffusion à la polarisation des ions; plus l'ion est déformable, plus l'influence des surfaces intercristallines est importante et ceci quelle que soit la polarité de l'ion diffusant.

Enfin, nous avons montré par une étude autoradiographique l'existence réelle d'une diffusion préférentielle aux joints des cristaux.

Séance du 22 janvier 1958.

B. Muel et M. Hubert-Habart. — **Spectres de phosphorescence du benzo-3:4 pyrène en solution congelée à — 180 °C**

Le spectre de phosphorescence du benzo-3,4 pyrène en solution alcoolique à — 180°, a été enregistré entre 6 700 et 10 500 Å, par une méthode photoélectrique directe.

Il se compose de trois systèmes de bandes dans le rouge et le proche infrarouge

I	1 :	6 815 A	14 680 cm⁻¹
	2 :	6 975 A	14 350 cm⁻¹
	3 :	7 135 A	14 020 cm⁻¹
II	4 :	7 455 A	13 430 cm⁻¹
	5 :	7 640 A	13 090 cm⁻¹
	6 :	7 835 A	12 770 cm⁻¹
III	8 :	8 420 A	11 880 cm⁻¹
	9 :	8 650 A	11 560 cm⁻¹

Aucun changement n'est apparu dans ce spectre au cours des chromatographies de purification auxquelles a été soumis l'échantillon Eastman Kodak sur lequel ont porté les expériences. Ce spectre semble donc bien dû à une émission du benzo-3,4 pyrène lui-même.

Au contraire, 6 bandes enregistrées dans le spectre visible diminuaient d'intensité, après chaque chromatographie, pour finalement ne se manifester que par des irrégularités à peine décelables.

Les bandes du spectre « visible » paraissent donc dues à une émission d'une ou plusieurs impuretés qui s'éliminent au cours des chromatographies.

La structure du spectre de phosphorescence du benzo-3,4 pyrène est analysée sommairement et comparée à celle de son spectre de fluorescence.

Le spectre de fluorescence à 20 °C et le spectre de phosphorescence à — 180 °C présentent les analogies suivantes :

1° La présence de trois groupes de bandes séparés à peu près par les mêmes intervalles et d'intensités relatives comparables.

2° La même succession des trois premières bandes, séparées par des intervalles de fréquences identiques, aux erreurs expérimentales près.

Si l'on compare le spectre de fluorescence de benzo-3,4 pyrène, entregisré à — 180° [1] au spectre de phosphorescence enregistré à cette même température, des analogies supplémentaires apparaissent.

L'ensemble de ces analogies peut être considéré comme dû au fait que certains niveaux de vibration de l'état fondamental atteints par le benzo-3,4 pyrène par suite d'émission de fluorescence sont également atteints par suite d'émission de phosphorescence, avec des probabilités relatives du même ordre de grandeur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. A. Ilina et E. V. Chpolskii. — *Izvestiia Akademii Naouk S.S.S.R., Ser. Phys.*, 1951, **15**, 585.

Jacques Duclaux et Mme Ch. Cohn. — **Constitution des colloïdes minéraux: Hémicolloïdes.**

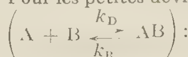
Une théorie très répandue attribue l'existence et la stabilité des colloïdes minéraux, dits *hydrophobes*, à l'adsorption préférentielle des ions contenus dans leurs solutions. Il a été montré à diverses reprises que cette conception ne rend pas compte des faits. Il est possible d'en trouver une autre beaucoup plus satisfaisante, dont le principe remonte à Wyrouboff et Verneuil et a été repris par Bjerrum et A. W. Thomas. La particule colloïdale est une molécule condensée, le plus souvent à trois dimensions, assimilable à une macromolécule organique, possédant un réseau cristallin interrompu par des accidents. Ce sont ces accidents qui sont responsables de toutes les propriétés colloïdales : solubilité, stabilité, pression osmotique, réactivité. S'ils disparaissent par vieillissement ou par voie chimique le colloïde devient insoluble et inerte. Si au contraire leur nombre augmente on obtient un *hémicolloïde minéral* dont les propriétés physico-chimiques sont à peu près identiques à celles des eucolloïdes organiques. En particulier la solubilité devient anormalement grande, supérieure à celle de la plupart des sels minéraux ordinaires même très solubles; et la stabilité devient telle qu'un hydrosol peut n'être pas floculé par le nitrate de potassium à saturation. Ces faits montrent la fragilité de la distinction arbitrairement établie entre les colloïdes lyophiles et lyophobes.

Deux mémoires ont paru au *Bulletin de la Société Chimique de France* (1956, p. 1289 et 1957, p. 1207). Un troisième est en cours d'impression.

Séance du 12 février 1958.

M. Eigen. — **Transferts de protons dans les réactions rapides.**

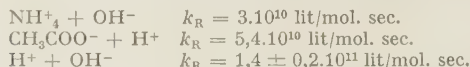
Les réactions protolytiques extrêmement rapides en solution aqueuse peuvent être étudiées par des méthodes de relaxation chimique, en évitant ainsi le problème de mélanger les réactifs dans un temps extrêmement court. Le déplacement d'un équilibre chimique sous l'action d'une force extérieure consiste en un processus de relaxation chimique caractérisé par une différence de phase dans les variations de deux paramètres, la différence des potentiels chimiques $\Delta\Sigma\mu_{oi}$ d'une part, et les concentrations χ_i actuelles d'autre part. Cette différence de phase est produite par la durée finie de la réaction chimique et peut être exprimée par un temps de relaxation τ qui est lui-même lié aux constantes de vitesse cinétiques. Pour les petites déviations d'un équilibre de dissociation binaire

 :

$$1/\tau = k_D + k_R(c_A + c_B).$$

Les variations du potentiel chimique standard μ_{oi} dans un système en équilibre peuvent être provoquées par des variations d'autres paramètres extérieurs : pression, température, champ électrique. Ces différents paramètres extérieurs peuvent être

influencés de différentes manières : changements périodiques, sous forme d'impulsions, etc. En mesurant l'absorption d'énergie par la relaxation chimique elle-même, ou en mesurant directement la différence de phase entre les changements d'un paramètre extérieur et les variations de concentration correspondantes, on peut déterminer le temps de relaxation. Des réactions protolytiques en solution aqueuse ont été étudiées par cette méthode. Elles sont caractérisées par des constantes de vitesse de recombinaison extrêmement grandes, p. ex. (à 25 °C) :



$$NH_4^+ + OH^- \qquad k_R = 3.10^{10} \text{ lit/mol. sec.}$$
$$CH_3COO^- + H^+ \qquad k_R = 5{,}4.10^{10} \text{ lit/mol. sec.}$$
$$H^+ + OH^- \qquad k_R = 1{,}4 \pm 0{,}2.10^{11} \text{ lit/mol. sec.}$$

Par contre, pour des réactions dans lesquelles les ions H^+ et OH^- propres au solvant ne sont pas impliqués directement, les constantes de vitesse sont sensiblement plus petites, p. ex. :



$$Mg^{++} + SO_4^{--} \qquad k_R = 10^7 \text{ lit./mol. sec.}$$

Par comparaison de la constante de vitesse mesurée pour la neutralisation avec la valeur calculée d'après DEBYE (en partant des mobilités et tenant compte de l'attraction électrostatique des charges), on peut montrer que la mobilité des protons dans les liaisons hydrogène est encore plus grande que la mobilité déjà anormale des ions H^+ et OH^- dans l'eau Cela s'accorde avec une représentation de l'ion H^+ hydraté comme un ion $H_9O_4^+$ proposée antérieurement (1). Dans cet ion complexe le proton est en fluctuation continue. Le mouvement d'un tel ion peut être représenté par une diffusion de structure. L'ion complexe $H_9O_4^+$ forme et rompt continuellement des liaisons hydrogène nouvelles, de sorte que le centre de la charge distribuée dans cette région structurée se déplace.

Pour vérifier ces idées, la mobilité de l'ion H^+ dans un système de liaisons hydrogène macroscopique a été étudiée par de nouvelles méthodes. Il était possible de déterminer indépendamment la concentration des ions H^+ et OH^- et leur mobilité dans un cristal de glace extrêmement pure. Il résulte de ces expériences que la mobilité de l'ion H^+ dans la glace est plus grande que dans l'eau. Ainsi le mécanisme de la conduction protonique dans les cristaux de glace présente des analogies avec la conduction électronique dans certaines substances semi-donductrices. La très grande mobilité des protons dans la glace peut être comparée à celle des électrons dans les métaux qui est environ 50 fois plus grande. Ce facteur, représentant environ la racine carrée du rapport des masses, laisse présumer que les transferts de protons dans les liaisons hydrogène ne suivent plus un mécanisme classique.

Il a été possible d'étudier l'effet de substances protolytiques dissoutes dans la glace, donnant lieu à la présence de protons « en excès » ou « en défaut » (ions OH^-), et permettant de combiner des régions de conduction *p* et *n*. Un effet de rectification peut être obtenu. L'étude de réactions protolytiques et autres très rapides, ainsi que les propriétés de l'ion H^+ dans les structures de liaisons hydrogène, semble présenter de l'intérêt pour la biologie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. WICKE, M. EIGEN et Th. ACKERMANN. — *Z. physik. Chem. N.F.*, 1954, 1, 340.
M. EIGEN et L. de MAEYER. — *Z. Elektrochem.* 1955 59, 986; 1956, 60, 1037.
M. EIGEN et L. de MAEYER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957, (à paraître).

Séance du 26 *février* 1958.

Jacques PUCHEAULT. — **Rendements radicalaires et moléculaires de radiolyse des solutions aqueuses par les rayons alpha.**

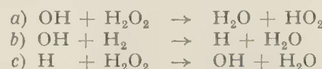
Pour interpréter quantitativement l'action des rayons α sur les solutions aqueuses, il ne semble pas que l'on puisse, comme on le fait couramment pour les rayons γ, schématiser le processus initial par :



$$G_{-H_2O}H_2O \xrightarrow{100\,eV} G_{OH}OH + G_H H + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2$$

En effet les rendements G_{OH}, G_H, G_{H2O2} et G_{H2} calculés en appliquant alors, pour les réactions avec le système dissous, les règles classiques de cinétique homogène, dépendent, dans la plupart des cas, de la nature chimique de ce système. Ceci semble contraire à toutes les hypothèses concernant les aspects physiques qui justifient ce mode de raisonnement.

Cette influence du soluté peut cependant s'expliquer si on suppose que, dans le cas des rayonnements à ionisation dense, les produits moléculaires H_2O_2 et H_2 peuvent être détruits par action des radicaux OH ou H provenant de points différents de la trajectoire. Ces destructions, qui auraient lieu dans des zones limitées autour de la trajectoire initiale, s'effectueraient selon les réactions :



$$a)\ OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$
$$b)\ OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$$
$$c)\ H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$$

Dans le cas des rayons γ ces réactions ne pourraient se produire au contraire que dans le volume total de la solution, puisque les produits moléculaires et radicalaires provenant d'une même grappe d'ionisation primaire seraient rapidement séparés par suite de la différence de leur vitesses de diffusion.

Dans le cas des rayons α ces réactions intratrajectoires ne pouraient avoir lieu que si le soluté, dans les conditions de l'expérience (intensité et concentration), ne peut entrer en compétition avec elles. Le nombre de radicaux et de molécules provenant de chaque trajectoire dépendrait alors de la nature chimique du corps dissous, de sa capacité de capter tel ou tel autre produit radiolytique de l'eau.

En essayant d'interpréter ainsi les résultats expérimentaux, on peut calculer les valeurs pour lesquelles les réactions *a*, *b* et *c* peuvent modifier les rendement effectifs de radiolyse de l'eau :

$$a = 0{,}25; \quad b = 0{,}25; \quad c = 0{,}35.$$

Lorsque ces réactions sont empêchées par un système bon capteur de radicaux (Ce^{III}/Ce^{IV} par exemple), les rendements radicalaires et moléculaires sont :

$$G_{OH} = 0{,}70, \quad G_H = 0{,}50 \quad G_{H2O2} = 1{,}70 \quad G_{H2} = 1{,}80.$$

L'ensemble de ces valeurs permet d'interpréter un grand nombre de résultats expérimentaux et notamment ceux concernant les irradiations par les rayons α d'eau pure en présence et absence d'air, ainsi que de solutions aqueuses de sels de Ce^{IV}, de V^V, de V^{IV} et de Fe^{III} dans diverses conditions.

N° 8. — ÉTUDE DES PROPRIÉTES ELECTRIQUES DU TELLURURE DE MERCURE

par J. LAGRENAUDIE

[*CNET-RPO.*]

(Manuscrit reçu le 20.9.57.*)*

SOMMAIRE

Le tellurure de mercure, TeHg, est un semi-conducteur dont l'énergie d'activation est environ 0,15 ev, et où la mobilité des électrons atteint 25 000 cm²/v/sec, à température ordinaire.

Le composé TeHg a été peu étudié, sauf au point de vue cristallographique ([3, 5]). Une étude photoélectrique avait déjà montré sa sensibilité en infrarouge ([2]), et les composés lourds du mercure ont été signalés comme semi-conducteurs à haute mobilité électronique ([1, 4]). On indique dans ce qui suit les résultats de mesures effectuées sur TeHg en blocs compacts ou en films évaporés, pour préciser le seuil d'absorption optique et les valeurs des mobilités.

Préparation et observations thermo-électriques.

On chauffe les deux éléments, en tube quartz scellé, à 650 °C; le lingot obtenu à l'aspect submétallique de Ge ou SbIn.

En partant de Te + Hg, stochiométrique, on retrouve du mercure libre, et le composé présente une force thermo-électrique F de signe négatif, égale à 130 μ V/°C. En remplaçant une partie du mercure par de l'argent, suivant la formule $TeHg^{1-\alpha}Ag^{\alpha}$, avec $\alpha = 2$ %, on obtient un composé présentant une force thermo-àlectrique F positive, égale à 145 μV/°C. Le TeHg « dopé » à l'argent est donc de type *p*. Cependant, par refroidissement lent du mélange Te + $(1 - \alpha)$Hg + αAg, en tube horizontal; on obtient un lingot non homogère, de type *p* dans les zones solidifiées les premières, avec F de 120 à 145 μV/°C, — et de type *n* dans les zones solidifiées en dernier lieu, avec F = — 130 μV/°C — l'argent semble ainsi se rassembler de préférence dans la phase solide, en cours de solidification.

Étude optique.

La transparence a été étudiée, dans le domaine infrarouge, pour des lames minces, taillées dans les lingots, et pour des films évaporés. Les lames taillées accusent un seuil d'absorption unique, voisin de 9 microns. Les films les plus minces accusent un minimum d'absorption à 2,5 μ, une bande à 4,3 μ, puis un palier à partir d'un seuil entre 8 et 9 μ. Les films les plus épais accusent un minimum à 3,5 μ et une bande à 4,5 μ, puis un minimum plus marqué, vers 7 μ. Sans écarter la possibilité de transitions électroniques correspondant à la bande 4,3 μ, on peut admettre que la transition d'énergie minimum probablement « oblique », correspond à un seuil de 8 μ, ou une énergie optique de 0,15 ev.

Le pouvoir réflecteur, étudié sur un bloc du composé pur, non chargé en argent. reste voisin de 35 % entre 0,425 et 0,65 μ.

Étude de conductibilité et effet Hall.

Les mesures électriques effectuées à température ordinaire (20 °C environ), sur 8 échantillons *n* et 9 échantillons *p*, ont montré que, dans les premiers, la mobilité des électrons est élevée, variant suivant les cas de 6 000 à 25 000 cm²/v-sec, avec une densité de porteurs de 3.10^{17}/cm³ environ. Dans les échantillons *p*, la mobilité des trous est seulement de 200 cm²/v-sec environ, pour une densité de porteurs de 2.10^{19}/cm³.

Étude photomagnétique.

L'effet photo-magnétique de Kikoïn a pu être observé sur des échantillons minces $\left(\frac{1}{10}\ \text{mm}\right)$, de type *n* ou *p*. Cependant, la durée de vie ainsi calculée,

suivant le modèle admis dans le cas de Germanium, semble nettement trop élevée; plus de 100 microsecondes en échantillons *p*, et des valeurs encore supérieures en échantillons *n*. Le modèle simple, admis ici, est ainsi insuffisant.

L'effet photo-voltaïque a pu être observé aussi.

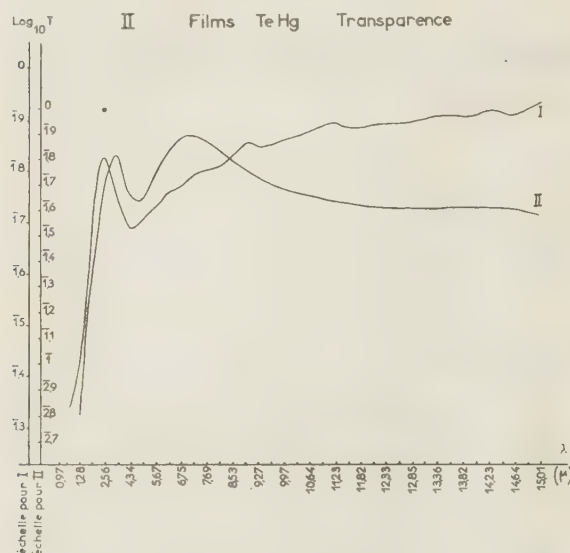


Fig. 1.

Conclusion.

TeHg est prometteur pour applications purement magnétiques, lorsqu'il est de type *n*, ou thermo-électriques, mais, pour évaluer ses possibilités photo-électriques, il faudra élucider le mécanisme de recombinaison.

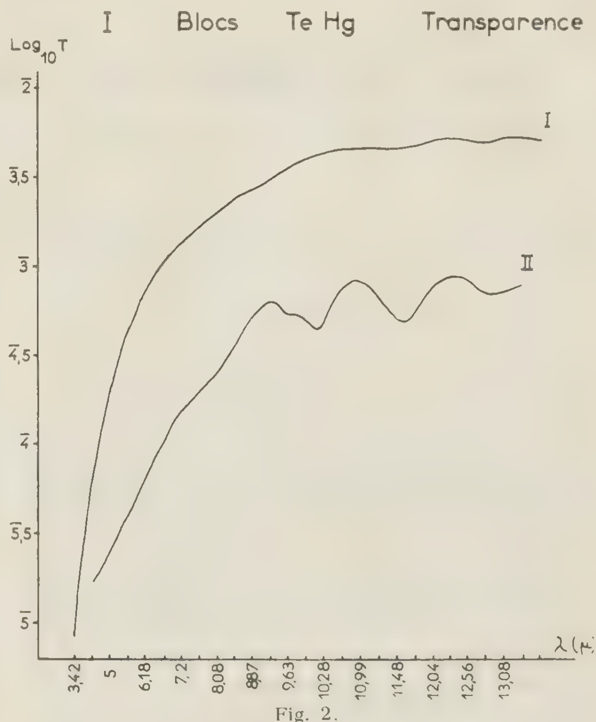


Fig. 2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Blum, Mokrovskiĭ et Regel. — *Izv. Ak. Nauk, SSSR, fiz.*, 1952, 16, 139.
(2) Braithwaite. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** B, 274.
(3) Goodman. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** B, 3, 258.
(4) Ioffe. — *Izv. Ak. Nauk. SSSR, Fiz.*, 1951, 15, 477.
(5) Zorll. — *Z. Physik*, 1954, 138, 167.

N° 9. — LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES POLYETHYLENES " HAUTE PRESSION "
1. — Bases théoriques de l'étude,

par Louis NICOLAS

[*Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat*, 6, *Quai Henri-IV, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.10.57.)

SOMMAIRE

On examine la probabilité d'intervention des différentes réactions qui ont été proposées comme concourant à la synthèse des polyéthylènes. On montre que le mécanisme d'interruption de croissance des chaînes est complexe et fait probablement intervenir, en proportions comparables, des réactions de terminaison mutuelle avec combinaison, de transfert intermoléculaire et des réactions de dépolymérisation d'effet analogue à une réaction de transfert sur le monomère. On montre enfin la nécessité d'étudier plusieurs procédés de polymérisation pour rendre compte d'une manière satisfaisante de la structure moléculaire des polymères commerciaux

Introduction.

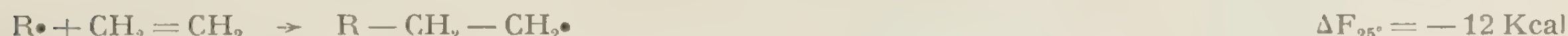
Les polyéthylènes « Haute Pression » sont préparés par polymérisation directe de l'éthylène, induite par des catalyseurs convenables. Cette synthèse s'effectue à haute température (200 à 250° C) et sous des pressions très élevées (1 000 à 2 000 atm). Aucun solvant n'est utilisé. Il semble que le polymère formé soit soluble dans le monomère comprimé. Il est précipité, à la fin de l'opération, par décompression et refroidissement. Les taux de conversion sont limités à des valeurs assez basses (5 à 20 %), d'autant plus basses d'ailleurs que le degré de polymérisation moyen est plus élevé.

Réactions de formation du polyéthylène.

Le mécanisme de la réaction d'amorçage est mal connu. Quand l'oxygène est employé comme catalyseur, on pense que cet amorçage s'effectue par l'intermédiaire d'un peroxyde instable de l'éthylène. On admet généralement, et nous admettrons aussi, que cet amorçage catalysé produit des monoradicaux.

Nous donnons ci-après le tableau d'ensemble des autres réactions qui ont été proposées comme concourant à la formation du polymère. Les énergies libres indiquées sont celles correspondant à la réaction supposée effectuée en phase gazeuse à la température de 25° C.

a) *Réaction de propagation* [1].



$$R\bullet + CH_2 = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2\bullet \qquad \Delta F_{25^\circ} = -12 \text{ Kcal}$$

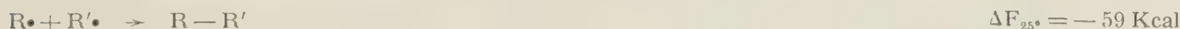
b) *Réactions de terminaison* [1].

(1) Disproportionnement (terminaison mutuelle sans combinaison).



$$R - CH_2 - CH_2\bullet + R' - CH_2 - CH_2\bullet \rightarrow R - CH = CH_2 + R' - CH_2 - CH_3 \qquad \Delta F_{25^\circ} = -51 \text{ Kcal}$$

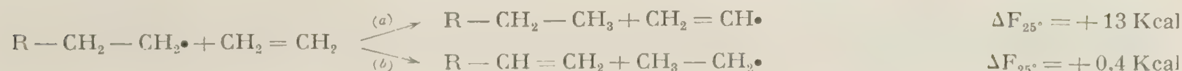
(2) Recombinaison (terminaison mutuelle avec combinaison).



$$R\bullet + R'\bullet \rightarrow R - R' \qquad \Delta F_{25^\circ} = -59 \text{ Kcal}$$

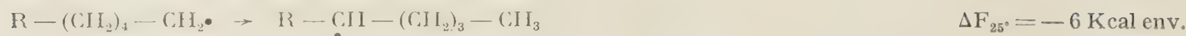
c) *Réactions de transfert.*

(1) Transfert sur le monomère [1].



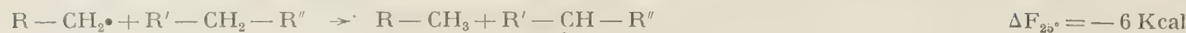
$$R - CH_2 - CH_2\bullet + CH_2 = CH_2 \begin{cases} \xrightarrow{(a)} R - CH_2 - CH_3 + CH_2 = CH\bullet & \Delta F_{25^\circ} = +13 \text{ Kcal} \\ \xrightarrow{(b)} R - CH = CH_2 + CH_3 - CH_2\bullet & \Delta F_{25^\circ} = +0{,}4 \text{ Kcal} \end{cases}$$

(2) Transfert intramoléculaire ou isomérisation (²).



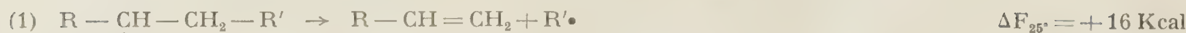
$R-(CH_2)_4-CH_2\bullet \rightarrow R-\overset{\bullet}{C}H-(CH_2)_3-CH_3 \qquad \Delta F_{25^\circ} = -6$ Kcal env.

(3) Transfert intermoléculaire ou ramification (²).

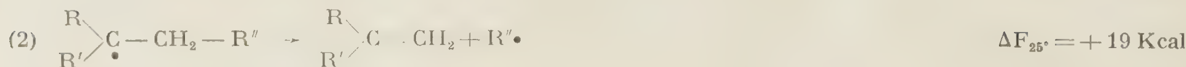


$R-CH_2\bullet + R'-CH_2-R'' \rightarrow R-CH_3 + R'-\overset{\bullet}{C}H-R'' \qquad \Delta F_{25^\circ} = -6$ Kcal

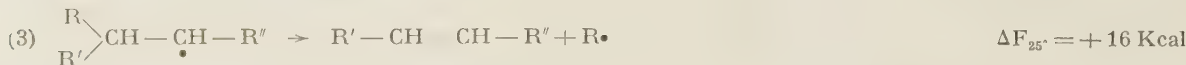
d) *Réactions secondaires de dépolymérisation* (³).



(1) $R-\overset{\bullet}{C}H-CH_2-R' \rightarrow R-CH=CH_2+R'\bullet \qquad \Delta F_{25^\circ} = +16$ Kcal



(2) $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\overset{\bullet}{C}-CH_2-R'' \rightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C\;\;CH_2+R''\bullet \qquad \Delta F_{25^\circ} = +19$ Kcal



(3) $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH-\overset{\bullet}{C}H-R'' \rightarrow R'-CH\;\;\;CH-R''+R\bullet \qquad \Delta F_{25^\circ} = +16$ Kcal

Étude des réactions de ramification.

Les réactions de transfert intramoléculaire et intermoléculaire conduisent à la formation de ramifications dans les molécules. Les premières engendrent des ramifications très courtes (3, 4, 5 atomes de carbone, avec une probabilité plus forte pour les chaînes à 4 atomes de carbone), qui constituent probablement la très grande majorité des ramifications décelées par spectrographie infrarouge (³) dans les polyéthylènes « Haute pression ». La présence de sces ramifications très nombreuses explique les variations constatées dans la densité et le taux de cristallinité du polymère en fonction de ses conditions de préparation. On a récemment mis en doute que la formation de ces ramifications soit due à une réaction telle que la réaction (C, 2) ci-dessus, parce qu'on a cru déceler la présence de nombreuses chaînes latérales à 2 atomes de carbone seulement (⁴). Il nous semble néanmoins que l'idée d'attribuer ces ramifications courtes à une isomérisation de la molécule en cours de croissance est valable, même si le mécanisme exact de cette isomérisation reste à préciser, et nous l'admettrons dans ce qui suit.

Les réactions de transfert intermoléculaire, certainement beaucoup plus rares, engendrent des ramifications de longueur quelconque, généralement comparable à celle de la chaîne principale de la molécule. Elles affectent de préférence les molécules les plus grosses, qui offrent au transfert la cible la plus volumineuse, et, par effet de « boule de neige », elles provoquent un large étalement de la distribution des masses moléculaires, du côté des fortes masses moléculaires.

Les réactions d'isomérisation, au contraire, n'affectent ni la vitesse de croissance des molécules, ni leur degré de polymérisation, ni, en première approximation, leur nombre de longues ramifications. Elles n'ont donc pas d'influence notable sur la distribution des masses moléculaires et des ramifications à longue chaîne. Sachant qu'elles engendrent des ramifications de longueur à peu près uniforme, réparties au hasard le long de la chaîne avec une densité indépendante du degré de polymérisation, on peut ignorer leur existence dans l'étude cinétique de la polymérisation.

Étude des réactions d'interruption de croissance des chaînes.

L'interruption de croissance d'une chaîne du polymère peut être due :

1) aux réactions de transfert intermoléculaire qui viennent d'être étudiées;

2) aux réactions (B) de terminaison;

3) aux réactions (C, 1) de transfert sur le monomère.

4) aux réactions (D) de dépolymérisation, que nous étudierons plus particulièrement dans le paragraphe suivant.

La réaction de transfert (C, 1, *a*) paraît tout à fait improbable, à cause de son bilan thermodynamique très défavorable, bilan qui ne s'améliore guère à température plus élevée, car cette réaction n'entraîne pas de variation sensible d'entropie. La réaction (C, 1, *b*) paraît moins improbable.

Il est évident que les caractéristiques de la structure moléculaire des polyéthylènes « Haute Pression » dépendent, dans une large mesure, de la proportion d'intervention des réactions de recombinaison parmi les réactions d'interruption de croissance des chaînes. Il est donc important d'essayer de déterminer si

cette intervention est négligeable ou prédominante.

Les constantes de vitesse de ces réactions ne sont pas connues dans le cas de l'éthylène, et nous manquons d'éléments pour les calculer, même approximativement. Toutefois BEVINGTON ([5]), a montré, par des calculs thermodynamiques, assez imprécis du reste, que la température « critique » à partir de laquelle le bilan thermodynamique des réactions

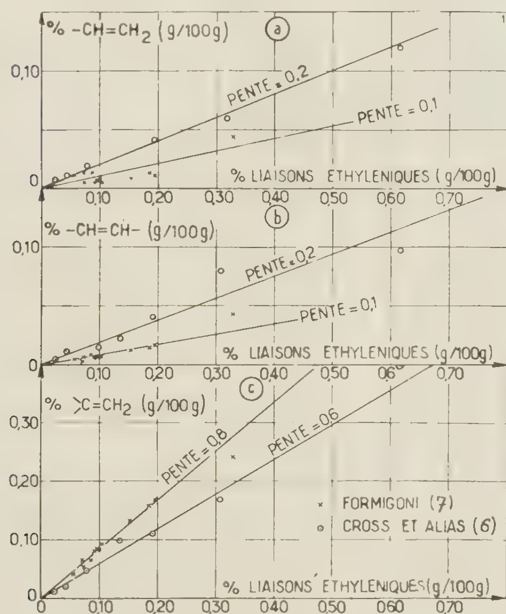


Fig. 1. — Répartition par nature des liaisons éthyléniques dans les polyéthylènes haute pression. En abscisse pourcentage total des liaisons éthyléniques. En ordonnée pourcentage des liaisons de différents natures : (*a*) — CH = CH_2; (*b*) — CH = CH —; (*c*) — C = CH_2.

de disproportionnement devient plus favorable que celui des réactions de recombinaison se situe aux environs de 250° C, c'est-à-dire, à peu près, à la limite supérieure des températures utilisées pour la polymérisation de l'éthylène. Il semblerait donc que la recombinaison dût l'emporter sur le disproportionnement dans la plupart des cas.

L'analyse des liaisons éthyléniques présentes dans les polyéthylènes fournit des renseignements, qui étayent cette conclusion et qui sont peut-être plus sûrs que les résultats un peu incertains des calculs thermodynamiques. Ces liaisons éthyléniques sont présentes sous trois formes ([2, 6, 7, 8, 9]).

Groupes vinyliques terminaux :	— CH = CH_2
Groupes vinyliques substitués :	— CH = CH —
Groupes vinylidènes :	> C = CH_2

Dans les cas où l'analyse quantitative de leur répartition a été effectuée (cf. fig. 1 et réf. ([8]) p. 13), on a trouvé une forte prédominance de groupes vinylidène : 60 à 80 % et des proportions faibles et sensiblement égales de groupes vinyliques terminaux et de groupes vinyliques substitués : 10 à 20 %. Quant au nombre total de liaisons éthyléniques par molécule de polymère, il paraît assez variable suivant l'origine du produit et son degré de polymérisation. Dans les échantillons que nous avons analysés (Tableau I) nous avons trouvé 0,3 à 0,5 groupe éthylénique par molécule. Les mesures de CROSS et collaborateurs (Tableau II), celles de RUGG et collaborateurs (Tableau III) conduisent à des nombres du même ordre de grandeur. Celles de FORMIGONI ([7]), en revanche, dans la mesure où l'on peut valablement estimer les masses moléculaires de ses échantillons d'après leur grade, paraissent fournir des nombres systématiquement plus élevés (0,7 à 1 et même supérieurs à 1 dans quelques cas). Dans tous les cas la proportion de groupes vinyliques terminaux reste très faible. Il est exceptionnel qu'on en trouve plus de 0,10 à 0,15 par molécule de polymère.

TABLEAU I

Liaisons éthyléniques dans les polyéthylènes.

Echantillon	[η] (*a*) dl/g	M_n (*b*)	Concentration en liaisons éthyléniques — en g/100 g (*c*)	en nombre par molécule
Alkathène grade 2	1,09	30 600	0,0256	0,33
— — 7	0,97	22 700	0,0455	0,43
— 20	0,88	17 000	0,0397	0,28
70	0,75	15 300	0,0781	0,50
DYNJ	1,03	21 500	0,0382	0,34
DYNH	0,90	16 100	0,0425	0,29
DYLT	0,56	8 800	0,134	0,49
DYGT	0,35	4 300	0,253	0.45

(*a*) Viscosité intrinsèque dans la tétraline à 80 °C.

(*b*) Masse moléculaire moyenne en nombre calculée d'après les résultats de l'analyse de l'échantillon par fractionnement (9).

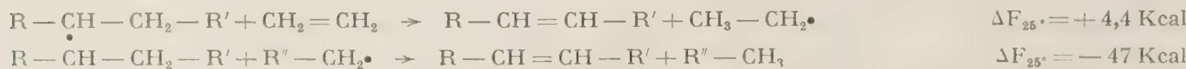
(*c*) Le taux des liaisons éthyléniques a été calculé à raison de 24 g par liaison — C = C—, à partir de déterminations de l'indice d'iode effectuées par Mlle COURTECUISSE au Laboratoire central des services chimiques de l'Etat.

Or ces groupes éthyléniques sont produits par les réactions d'interruption de croissance des chaînes, autres que les réactions de transfert intermoléculaire et de recombinaison. Si l'on appelle c le nombre des réactions de recombinaison, d, celui des réactions de disproportionnement, t celui des réactions de transfert sur le monomère, D celui des réactions de dépolymérisation qui ont contribué à la formation d'une molécule inactive de polymère, on démontre facilement ([10]) que :

$$c + 2d + t + D = 1 \qquad (1)$$

c caractérise la proportion des réactions de recombinaison parmi les réactions d'interruption de croissance autres que le transfert intermoléculaire (Il est voisin du paramètre σ de la partie II) et le nombre de groupes éthyléniques par molécule de polymère est égal à : $t + d + D$.

La faible proportion de groupes vinyliques terminaux par molécule de polymère nous conduit immédiatement à la conclusion que t et d sont des nombres petits ($t + d < 0{,}1$ général), car les réactions de transfert sur le monomère et de disproportionnement produisent presque exclusivement des groupes vinyliques terminaux. Il est vrai qu'elles peuvent aussi conduire à la formation de groupes vinyliques substitués quand elles portent sur des radicaux libres secondaires :



Mais il est douteux que la porportion de groupes vinyliques substitués ainsi engendrés, par rapport aux groupes vinyliques terminaux, soit supérieure à celle des radicaux libres secondaires par rapport aux radicaux libres primaires, c'est-à-dire au nombre des ramifications par monomère polymérisé (0,02 à 0,1 général). Elle est donc à peu près négligeable.

TABLEAU II

Résultats des mesures de Cross, Richards et Willis ([6]).

Echantillon	M_n	Concentration en $R - CH = CH_2$ — en g/100 g (a)	Concentration en $R - CH = CH_2$ — en nombre par molécule	Concentration totale en liaisons éthyléniques — en g/100 g (a)	Concentration totale en liaisons éthyléniques — en nombre par molécule
Fraction 1	1 250	0,20	0,063	0,615	0,32
— 2	2 300	0,09	0,057	0,308	0,30
— 3	4 500	0,042	0,079	0,192	0,36
— 4	7 700	0,014	0,045	0,135	0,43
Polymère originel (Alk. gr. 70)	11 000	0,019	0,087	0,078	0,36
Fraction 5	15 500	0,011	∼ 0,07	0,042	∼ 0,3
— 6	35 000	0,007	∼ 0,10	0,022	∼ 0,3

(a) A raison de 24 g par liaison — C = C —.

Remarque. — La masse moléculaire M_n du polymère non fractionné nous paraît sous-estimée de 30 à 40 %. Celle des fractions 'est sans doute aussi. Le nombre des liaisons éthyléniques par molécule serait donc à multiplier par 1, 3 à 1, 4.

On pourrait aussi supposer que la faible proportion de groupes vinyliques terminaux est la conséquence de réactions secondaires conduisant à leur transformation en groupes vinyliques substitués ou en groupe vinylidène : réaction de transfert intermoléculaire portant sur un hydrogène de la liaison éthylénique ou attaque par l'oxygène présent

TABLEAU III

Résultats des mesures de Rugg Smith et Wartman (8).

Echantillon	M_n (a)	Concentration totale en liaisons éthyléniques — en g/100 g (b)	Concentration totale en liaisons éthyléniques — en nombre par molécule
DXLI	880	2,8	1,03
DYJT	5 700	0,25	0,59
DXL14	6 700	0,17	0,47
DYNH	9 100 (c) (16 000)	0,09	0,34 (0,60)

(a) Résultats des mesures ébulliométriques des auteurs.
(b) A raison de 24 g par liaison > C = C —
(c) Résultat de la mesure ébulliométrique de Morawetz adopté par les auteurs. Une valeur voisine de 16 000 nous paraît plus probable (cf. tableau I).

comme catalyseur. Il semble bien qu'on puisse écarter cette hypothèse. Pour que des réactions de transfert intermoléculaire attaquent une proportion notable de groupe vinyliques terminaux, il faudrait que les hydrogènes de la liaison éthylénique soient beaucoup plus sensibles que les hydrogènes méthyléniques à cette attaque. Le bilan thermodynamique très défavorable de la réaction (C, 1, a) indique que ce n'est pas du tout le cas pour l'éthylène, ni vraisemblablement pour les groupes éthy-

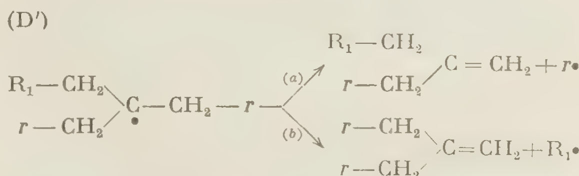
léniques. L'attaque par l'oxygène est tout aussi improbable, les groupes vinyliques étant protégés par les molécules d'éthylène infiniment plus nombreuses qui les entourent. Ainsi, l'examen des liaisons éthyléniques présentes dans les polyéthylènes « Haute Pression » nous montre que les réactions de disproportionnement et de transfert sur le monomère ne doivent pas, dans la plupart des cas, intervenir d'une manière notable parmi les réactions d'interruption de croissance des chaînes — qui se ramèneraient donc essentiellement à des mécanismes de dépolymérisation, recombinaison et transfert intermoléculaire. Dans ces conditions, le paramètre c serait approximativement le complément à 1 du nombre des liaisons éthyléniques par molécule de polymère. D'après ce que nous avons vu, il serait fréquemment voisin de 0,4 à 0,5 et pourrait varier de 0 à 0,7 : le mécanisme de recombinaison ne serait ni négligeable ni prédominant.

Étude particulière des réactions de dépolymérisation.

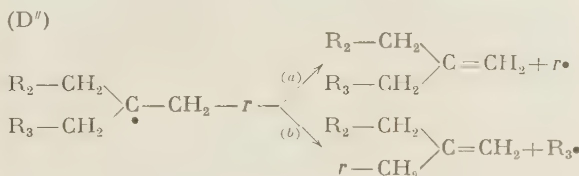
Il est remarquable que les groupes éthyléniques présents dans les polyéthylènes soient précisément ceux qui sont aussi engendrés par dépolymérisation thermique de ce corps. D'autre part, nous avons vu que les groupes vinylidène prédominent parmi les groupes éthyléniques et les réactions de dépolymérisation (D, 2) paraissent les seules susceptibles d'expliquer leur formation. Les réactions (D) ont, à la température ordinaire, un bilan thermodynamique très défavorable. Mais comme elles entraînent une variation d'entropie positive, ΔF diminue fortement quand la température augmente. Les expériences de Oakes et Richards [11] ont montré que, dans un polyéthylène inactif et en l'absence d'oxygène, de telles réactions se produisent à partir d'une température de 280 à 290° C, avec une vitesse qui croît assez rapidement avec la température. Dans un mélange réactionnel en cours de polymérisation la présence de radicaux libres préexistants doit faciliter leur déclenchement quand ces radicaux occupent une place convenable le long de la chaîne du polymère, c'est-à-dire au moment de la naissance d'une ramification. Il n'est pas absurde de penser que la température limite de dépolymérisation peut se trouver, de ce fait, sensiblement abaissée.

Si l'on admet l'intervention de ces réactions, il est important de les étudier en détail et d'examiner leur influence sur la distribution des masses moléculaires du polymère. Les radicaux libres impliqués dans les réactions (D) proviennent, soit de l'isomérisation d'une molécule en cours de croissance, soit, beaucoup plus rarement, d'un transfert intermoléculaire. De ce fait, les réactions (D) se divisent en deux catégories principales. Appelons R une branche à chaîne longue et r une branche à chaîne courte (quelques atomes de carbone) d'une molécule de polymère et étudions par exemple la réaction (D, 2) qui paraît la plus fréquente puisqu'elle engendre les groupes vinylidène. Elle peut s'écrire :

(D′)



(D″)



Les réactions (D′) affectent les radicaux libres provenant de deux isomérisations successives, les réactions (D″) ceux qui proviennent d'une isomérisation et d'un transfert intermoléculaire portant sur l'hydrogène très labile du carbone tertiaire. (Nous faisons abstraction du cas, certainement beaucoup plus rare, de deux réactions de transfert intermoléculaire affectant le même atome de carbone).

A priori, le pourcentage des réactions (D″), par rapport aux réactions (D′) doit être de l'ordre de celui des ramifications à chaîne longue par rapport aux ramifications à chaîne courte, donc faible (1/20 à 1/50 si l'on admet, comme on le fait généralement, qu'il y a moins d'une ramification à longue chaîne par molécule de polymère, sur la base d'une moyenne en nombre). D'autre part, la comparaison du bilan thermodynamique des réactions (a) avec celui des réactions (b) montre [10] que le premier devient plus favorable, dès que la proportion des réactions (b) par rapport aux réactions (a) dépasse une limite très petite. La raison en est que les réactions (b) sont défavorisées par l'entropie de mélange de leurs produits, car elles conduisent à la formation et à l'accumulation improbable de molécules de structure beaucoup moins variée que les molécules produites par les réactions (a). Dans la mesure où ces considérations thermodynamiques permettent de conclure, il semble donc que les réactions (a) soient nettement favorisées par rapport aux réactions (b). Par conséquent les réactions (D, 2) se classeraient dans l'ordre de fréquence suivant : (D′a) la plus fréquente, (D″, a) et (D′, b) beaucoup plus rares; (D″, b) très rare. Une étude analogue effectuée sur les réactions (D, 1) et (D, 3) conduirait à des conclusions similaires.

Il est évident, *a priori*, que les réactions (a) ont, sur la distribution des masses moléculaires, sensible-

ment le même effet que des réactions de transfert sur le monomère : Il y a dans les deux cas interruption de croissance d'une chaîne et amorce de croissance d'une nouvelle chaîne à partir d'un fragment très court activé. Les réactions (D′, *b*) engendrent des oléfines relativement volatiles qui seront vraisemblablement perdues au cours de la séparation du polymère d'avec le monomère. S'il en est ainsi, leur seul effet est un léger ralentissement dans la croissance des chaînes et une diminution du taux d'isomérisation. Quant aux réactions (D″, *b*), ce sont de véritables réactions de dépolymérisation, entraînant la scission d'une longue chaîne de polymère.

Pour simplifier les calculs, nous assimilerons dans ce qui suit, les réactions (D′, *a*) à des réactions de transfert sur le monomère et nous négligerons les réactions (D′, *b*) et (D″, *b*). Il faut toutefois remarquer que, même si ces dernières réactions sont très rares, leur effet sur la distribution des masses moléculaires n'est jamais négligeable parce qu'elles affectent préférentiellement les molécules les plus grosses et les plus ramifiées. L'approximation, imposée par les nécessités du calcul, ne se justifie donc pas entièrement.

En résumé, les considérations qui précèdent nous amènent à conclure que trois mécanismes principaux interviennent pour interrompre la croissance des chaînes de polyéthyène : transfert intermoléculaire, recombinaison, et un mécanisme particulier de dépolymérisation assimilable en première approximation à un transfert sur le monomère. Il ne paraît pas possible d'admettre que l'un des deux derniers mécanismes l'emporte nettement sur l'autre. Nous serons donc amenés à étudier la cinétique de polymérisation de l'éthylène en fonction de deux paramètres : l'un caractérisant le pourcentage des réactions de transfert intermoléculaire, l'autre celui des réactions de recombinaison, parmi les réactions d'interruption de croissance des chaînes (*).

Vitesse des réactions de transfert intermoléculaire.

Pour pouvoir mener le calcul de bout en bout, nous admettons que la vitesse des réactions de transfert intermoléculaire est proportionnelle à la concentration en nombre des molécules actives qui cèdent leur radical libre, et à la concentration en masse des molécules inactives qui cèdent leur atome d'hydrogène. Cela suppose la même probabilité de présence des molécules actives en tout point de la solution, y compris le volume occupé par les molécules de polymère inactives. En solution très diluée, cette hypothèse est manifestement fausse à cause de la structure granuleuse de la solution mise en évidence par Flory [12] : la probabilité d'interpénétration des molécules du polymère y est faible. Mais à partir du moment où la solution est suffisamment concentrée pour que son volume devienne inférieur à la somme des volumes qu'occuperait chaque molécule isolée du polymère, toutes des molécules viennent au contact permanent les unes des autres, la solution perd sa structure granuleuse, la densité de répartition du polymère devenant sensiblement uniforme. Dès lors, les molécules actives se développent à l'intérieur du volume déjà occupé par les autres molécules du polymère, leur probabilité de présence devient la même en tout point de la solution et l'hypothèse posée plus haut se vérifie sensiblement. La concentration minima correspondante serait de l'ordre de 1 % pour un polyéthylène ayant une masse moléculaire viscosimétrique de quelques dizaines de milliers, si l'on peut appliquer la formule de Flory [13] au calcul des dimensions moléculaires. Elle serait donc bien inférieure aux taux de conversion généralement adoptés dans la synthèse des polyéthylènes. Il faut toutefois remarquer que le jeu des réactions de transfert intermoléculaire aboutit à la formation de très grosses molécules de polymère fortement ramifiées qui constituent des noyaux plus compacts, donc relativement impénétrables, au sein du mélange réactoinnel. La probabilité d'un transfert de radical libre affectant ces grosses molécules devrait alors décroître au lieu de croître proportionnellement à leur degré de polymérisation. Il en résulterait une limitation de la taille des molécules formées dont le calcul ne tient aucun compte. Cet effet se conjugue avec celui de la dépolymérisation éventuelle dont il a été question dans le paragraphe précédent.

Procédés de polymérisation.

Du fait de l'intervention des réactions de transfert intermoléculaire, la distribution des masses moléculaires et des ramifications à longue chaîne dans les polyéthylènes dépend fortement du procédé mécanique selon lequel l'opération de polymérisation est conduite. Cela ressort de la comparaison des résultats des calculs de Beasley [14] avec ceux des calculs de Bamford et Tompa [15] quand la terminaison par recombinaison n'intervient pas. Nous rappelons succinctement ces résultats : Dans le cas d'un procédé continu de polymérisation en mélange homogène, Beasley a trouvé que la proportion en nombre $N(x)$ des molécules de degré de polymérisation x tend vers zéro d'une manière hyperbolique quand x tend vers l'infini. Dans le cas d'un procédé discontinu de polymérisation, on peut déduire des formules de

(*) Nous conserverons en outre, dans la partie II, un terme relatif aux réactions de terminaison par disproportionnement ce qui permet de donner au calcul un peu plus de généralité sans l'alourdir, ni compliquer la discussion.

Bamford et Tompa que, pour x tendant vers l'infini, N(x) tend vers zéro d'une manière exponentielle, c'est-à-dire beaucoup plus rapidement. On en conclut que le procédé continu conduit à une distribution des masses moléculaires beaucoup plus étalée que le procédé discontinu. On peut s'attendre à des différences analogues dans le cas où les réactions de terminaison s'effectuent partiellement par recombinaison. Or aucun des deux procédés précédents ne reflète fidèlement les conditions de synthèse des polyéthylènes commerciaux. On ne peut donc espérer obtenir une image exacte de la structure moléculaire de ceux-ci en se contentant d'étudier l'un ou l'autre de ces deux procédés. Mais, par ailleurs, les conditions réelles de cette synthèse sont trop complexes pour permettre une étude théorique complète et approfondie. Une telle étude n'est instructive qu'en se référant à des cas schématiques plus simples pris comme termes de comparaison. Dans ces conditions, nous serons amenés à examiner successivement plusieurs procédés de polymérisation :

Procédé I. — C'est le procédé déjà étudié par Beasley en l'absence de réactions de recombinaison. Il consiste à injecter à vitesse constante, le monomère et le catalyseur, mélangés en proportions constantes, dans une chambre de réaction dont le contenu est homogénéisé par une agitation convenable et à soutirer en continu le mélange partiellement polymérisé à une vitesse égale à la vitesse d'injection du monomère. Il s'établit alors un régime stationnaire dans lequel la proportion de chaque espèce moléculaire se fixe à une valeur constante. Ce procédé continu est particulièrement facile à étudier puisqu'il permet de substituer aux équations différentielles de la cinétique chimique des équations entières plus faciles à résoudre.

Procédé II. — C'est le procédé discontinu étudié par Bamford et Tompa, d'une manière approfondie quand il n'y a pas terminaison par recombinaison, d'une manière sommaire dans l'autre cas. Il consiste à introduire une certaine masse de monomère et de catalyseur dans une chambre de réaction dont le contenu est homogénéisé par une agitation convenable à l'y laisser réagir pendant un temps fixé et à recueillir les produits de la polymérisation à la fin de l'opération.

Ces deux procédés constituent les cas schématiques les plus simples qu'on puisse imaginer. Ils nous serviront de référence dans l'étude des deux procédés suivants, calqués plus étroitement sur les conditions réelles de la synthèse des polyéthylènes.

Procédé III. — Il consiste à injecter le mélange monomère catalyseur à l'extrémité d'un réacteur tubulaire de diamètre petit par rapport à sa longueur et à recueillir en continu le mélange partiellement polymérisé à l'autre extrêmité du réacteur dont la température est maintenue constante sur toute sa longueur. Ce procédé s'apparente étroitement à celui qui a été décrit ([16]) pour la fabrication des Lupolènes. Si l'on pouvait supposer que le mélange en réaction progresse à une vitesse uniforme sur toute la section du réacteur tubulaire, ce procédé serait équivalent au procédé II. Mais on ne peut pas faire cette approximation parce que les lois de l'écoulement visqueux, exigent que la vitesse d'écoulement décroisse régulièrement de l'axe à la périphérie du tube. Si l'écoulement est laminaire, le mélange contenu dans chaque couronne cylindrique concentrique à l'axe du tube évolue pour son propre compte au fur et à mesure de sa progression suivant les lois cinétiques du procédé II, mais le temps de réaction et le taux de conversion croissent avec la distance à l'axe du tube.

Procédé IV. — On peut imaginer enfin que la polymérisation est effectuée en continu dans une chaîne de réacteurs placés bout à bout, chacun d'eux communiquant avec son voisin par un étroit orifice. On supposera que, dans chacun des réacteurs, le mélange réactionnel est constamment homogénéisé, le monomère étant injecté à l'entrée de la chaîne et le mélange partiellement polymérisé soutiré à la sortie. Ce dispositif représente une approximation grossière d'un cas de fabrication plus usuel, mais aussi plus complexe que le précédent : la polymérisation s'effectue en continu dans un réacteur tubulaire de diamètre notable par rapport à sa longueur et l'agitation provoquée dans la masse fluide en réaction a en gros, pour effet d'homogénéiser cette masse sur des portions successives de la longueur du réacteur.

Pour les raisons déjà exposées, ces quatre procédés seront étudiés dans le cas très général où les réactions de recombinaison, de disproportionnement, de transfert sur le monomère, et de transfert intramoléculaire interviennent concurrement pour interrompre la croissance des chaînes de polymère.

Remarquons pour terminer, qu'avec les hypothèses posées plus haut relativement aux vitesses de réaction, chaque portion de la molécule du polymère croît et se ramifie indépendamment du comportement du reste de la même molécule. Dans ces conditions, on peut traiter le problème de la scission des longues chaînes, évoqué plus haut, d'une manière tout à fait indépendante de celui de la polymérisation. Il est en effet équivalent de supposer que la macromolécule se rompt en un nœud de ramification, au cours de sa polymérisation, ou après l'arrêt de toutes les réactions de croissance. Le problème se ramène alors à une étude de dépolymérisation d'une molécule ramifiée dont les nœuds constituent les points faibles. Ce problème n'a pas encore été traité à

notre connaissance sous la forme particulière où il se présente ici. Nous ne tenterons pas de l'aborder.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.M.D. Bryant. — *J. Polymer Sci.*, 1951, 6, 359.
(2) M.J. Roedel. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 6110.
(3) F.M. Rugg, J.J. Smith, L.H. Wartman. — *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1953, 7, 398.
(4) F. Harlen, W. Simpson, F.B. Waddington, J.D. Walden, A.C. Baskett. — *J. Polymer Sci.*, 1956, 19, 353.
(5) J.C. Bevington. — *Trans. Farad. Soc.*, 1952, 48, 1045.
(6) L.H. Cross, R.B. Richards, H.A. Willis. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, 9, 235.
(7) N. Formigoni. — *Symp. Int. Chim. Macromol.* Milan-Turin (oct. 1954), p. 854.
(8) F.M. Rugg, J.J. Smith, L.H. Wartman. — *J. Polymer Sci.*, 1953, 11, 1.
(9) L. Nicolas. — *Makromol. Chem.* 1957, 24, 173.
(10) L. Nicolas. — Thèse (Paris, 1957) 1re partie.
(11) W.G. Oakes, R.B. Richards. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2929.
(12) P.J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 453.
(13) P.J. Flory, T.G. Fox. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1094.
(14) J.K. Beasley. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 6123.
(15) C.H. Bamford, H. Tompa. — *Trans. Farad. Soc.*, 1954, 50, 1097.
(16) H. Hoppf, S. Goebel, R. Kern. — *Makromol. Chem.*, 1950, 4, 240.

N° 10. — LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES POLYETHYLÈNES « HAUTE PRESSION »

II). Calculs cinétiques relatifs à la distribution des masses moléculaires et des ramifications

par Louis NICOLAS

[*Laboratoire central des services chimiques de l'Etat*]

(*Manuscrit reçu le* 26.10.57.)

SOMMAIRE

On étudie l'effet, sur la structure moléculaire des polyéthylènes « Haute Pression », de l'importance relative des différents mécanismes d'arrêt de croissance des chaînes : terminaison mutuelle avec ou sans combinaison, transfert intermoléculaire, transfert sur le monomère. On étudie en même temps l'influence du procédé de polymérisation utilisé : procédé discontinu par charges successives, procédés continus par écoulement à travers un réacteur tubulaire, avec ou sans agitation. On dégage des règles qualitatives simples caractérisant cette influence.

Pour des taux de conversion suffisamment élevés, il se forme du microgel et l'on observe un seuil de gélification caractérisé par une discontinuité dans l'évolution des caractéristiques moléculaires du polymère.

Introduction.

Nous avons exposé dans la Partie I de ce travail [1], l'intérêt d'étudier l'influence, sur la structure moléculaire des polyéthylènes « Haute Pression », des interférences entre les différents mécanismes probables d'interruption de croissance des chaînes du polymère ; terminaison mutuelle avec combinaison, transfert intermoléculaire, dépolymérisation (assimilée à un transfert sur le monomère). Nous allons, dans ce qui suit, examiner successivement, de ce point de vue, les quatre procédés de polymérisation envisagés dans la Partie I.

I. — Étude de la distribution des masses moléculaires et des ramifications dans le procédé I de polymérisation.

Notations utilisées. — Nous désignons par :

X_x : une molécule active de polymère de degré de polymérisation x,

$n(x)$: la concentration en nombre de ces molécules par unité du volume réactionnel,

P_x : une molécule inactive de polymère de degré de polymérisation x,

$N(x)$: la concentration en nombre par unité de volume de ces molécules,

$X_{x,b}$: une molécule active de polymère, de degré de polymérisation x et comportant b ramifications à longue chaîne,

$n(x, b)$: la concentration de ces molécules (nombre par unité de volume),

$P_{x,b}$: une molécule inactive de polymère de degré de polymérisation x à b ramifications,

$N(x, b)$: la concentration de ces molécules,

X_1 : une molécule de monomère activée,

M : une molécule de monomère inactive,

n_1 : la concentration du monomère activé,

N_1 : celle du monomère inactif,

$[R]$: la concentration totale des radicaux libres portés par les molécules du polymère,

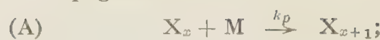
$[P]$: la concentration en polymère exprimée en nombre de monomères polymérisés par unité de volume,

q : le débit d'injection du monomère et de soustraction du mélange polymérisé (en volume par unité de temps),

V : le volume de la chambre de réaction.

Schéma des réactions. — Il s'écrit de deux manières différentes suivant qu'on entre ou non dans le détail du mécanisme de formation des ramifications. Nous laissons de côté la réaction d'amorçage dont il n'est pas essentiel de préciser la nature. Nous supposons, comme on le fait généralement, que les deux types de radicaux libres, ceux qui, en bout de chaîne provoquent la croissance du polymère et ceux qui, le long de la chaîne ont été engendrés par transfert intermoléculaire possèdent la même réactivité.

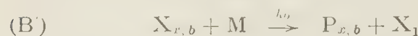
Propagation :


(A) $X_x + M \xrightarrow{k_p} X_{x+1};$

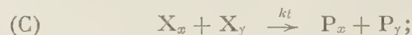

(A′) $X_{x,b} + M \xrightarrow{k_p} X_{x+1,b}$

Transfert au monomère :


(B) $X_x + M \xrightarrow{k_b} P_x + X_1;$

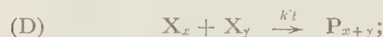

(B′) $X_{x,b} + M \xrightarrow{k_b} P_{x,b} + X_1$

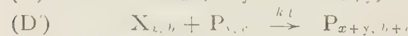
Terminaison mutuelle sans combinaison :


(C) $X_x + X_y \xrightarrow{k_t} P_x + P_y;$


(C′) $X_{x,b} + X_{y,c} \xrightarrow{k_t} P_{x,b} + P_{y,c}$

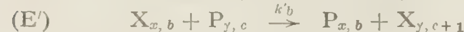
Terminaison mutuelle avec combinaison :


(D) $X_x + X_y \xrightarrow{k'_t} P_{x+y};$


(D′) $X_{x,b} + P_{y,c} \xrightarrow{k'_t} P_{x+y,b+c}$

Transfert intermoléculaire :


(E) $X_x + P_y \xrightarrow{k'_b} P_x + X_y;$


(E′) $X_{x,b} + P_{y,c} \xrightarrow{k'_b} P_{x,b} + X_{y,c+1}$

Les constantes de vitesse de ces réactions sont indiquées au-dessus de la flèche de chacune d'elles.

Distribution des chaînes élémentaires. — Nous appelons chaînes élémentaires, les chaînes qui, soudées, les unes aux autres aux points de ramification, constituent les molécules de polymère. On peut distinguer parmi elles les chaînes primaires, dont la croissance est terminée par un processus autre que le processus de recombinaison, et les chaînes secondaires, forcément inactives, formées par recombinaison de deux chaînes primaires actives. Soient :

$$\delta = (V/q)\left\{ k_t[R] + k_b N_1 + k'_b[P] \right\} \tag{1}$$

le rapport de la vitesse de désactivation des chaînes primaires (recombinaison exclue), à la vitesse d'injection du monomère.

$$\delta' = \delta + (V/q)k'_t[R] \tag{2}$$

le rapport de la vitesse totale de désactivation des chaînes primaires (recombinaison incluse), à la vitesse d'injection du monomère.

$$a' = (1 + \delta')/(V/q)k_p N_1 \tag{3}$$

le rapport de la vitesse de disparition des chaînes actives (par désactivation ou entraînement hors de la chambre de réaction) à la vitesse de propagation de la polymérisation.

$n_0(x)$ la concentration en nombre par unité de volume des chaînes élémentaires inactives, de degré de polymérisation x, $n_1(x)$ celle des chaînes élémentaires actives.

Nous posons enfin :

$$\gamma = (V/q)k_t \tag{4}$$

et

$$\gamma_1 = \gamma[R] \tag{5}$$

En état de régime permanent, on déduit des équations (A) à (E) que :

$$(V/q)\frac{dn_1(x)}{dt} = k_p N_1 n_1(x-1) - [1 + \delta' + (V/q)k_p N_1]n_1(x) = 0$$

$$(V/q)\frac{dn_0(x)}{dt} = \delta n_1(x) + \sum_{y=1}^{x-1} \frac{\gamma}{2} n_1(y)n_1(x-y) - n_0(x) = 0$$

D'où, en désignant par n'_1 la concentration des amorces de ramification engendrées par transfert intermoléculaire le long de la chaîne du polymère :

$$n_1(x) = (n_1 + n'_1)\left(\frac{1}{1+a'}\right)^{x-1} \sim (n_1 + n'_1)e^{-a'x} \tag{6}$$

$$n_0(x) \sim (n_1 + n'_1)\left[\delta + \frac{\gamma x}{2}(n_1 + n'_1)\right]e^{-a'x} \tag{7}$$

(a', inverse du degré de polymérisation moyen des chaînes primaires actives, est beaucoup plus petit que 1).

On déduit des équations (6) et (7) que :

1) La distribution des chaînes élémentaires, actives ou inactives, n'est pas influencée par les réactions de transfert intermoléculaire.

2) Le paramètre δ représente le rapport (en poids ou en nombre) des chaînes inactives aux chaînes primaires actives. C'est donc aussi le rapport de la durée moyenne de séjour dans la chambre de réaction à la durée de vie d'un radical libre. Nous ferons par nécessité, l'approximation $\delta \gg 1$, qui n'est peut-être pas justifiée dans certains cas ([2]).

3) Le rapport du poids des chaînes secondaires au poids total des chaînes élémentaires qui caractérise l'importance des réactions de recombinaison est donné par :

$$\rho' = \gamma_1/\delta' \quad (0 \leqslant \rho' \leqslant 1)$$

Remarquons enfin que :

$$a' \sim (q/V)(\delta'/k_p N_1)$$

et que : $\delta = \delta'(1 - \rho')$.

Distribution des masses moléculaires du polymère. — On déduit des équations chimiques (A) à (E) les équations cinétiques suivantes, valables en état de régime :

$$\frac{dn(x)}{dt} = k_p N_1 n(x-1) + k'_b[R]xN(x) - [k_p N_1 + (q/V)(1+\delta')]n(x) = 0$$

$$\left(\frac{V}{q}\right)\frac{dN(x)}{dt} = \delta n(x) + (\gamma/2)\sum_{y=1}^{x-1} n(y)n(x-y) - [1 + (V/q)k'_b[R]xN(x) = 0$$

Pour $\gamma \neq 0$, nous n'avons pu, à partir de ces équations, ni par calcul direct, ni par transformation de Laplace, obtenir l'expression de $n(x)$ et de $N(x)$. Aussi nous contenterons-nous de caractériser la distribution des masses moléculaires par l'étude de ses moments. Nous posons :

$$\beta' a' = (V/q) k'_b [R] \quad (8)$$

$$Y_n = \sum_{x=2}^{\infty} x^n n(x); \quad (9)$$

$$Q_n = \sum_{x=2}^{\infty} x^n N(x) \quad (10)$$

(Par conséquent : $Y_0 = [R]$ et $Q_1 = [P]$).

Nous appelons P_n, P_w, P_z, P_{z+1} ..., la moyenne en nombre, la moyenne en poids, la moyenne z, la moyenne $z + 1$, etc., des degrés de polymérisation.

En multipliant les deux équations cinétiques précédentes par x^n, en sommant sur toutes les valeurs de x, de 2 à l'infini, en résolvant par rapport aux moments et en remarquant, pour simplifier, que Y_{n-2} est de l'ordre de $a' Y_{n-1}$ donc négligeable devant Y_{n-1}, Y_{n-3} de l'ordre de $a' Y_{n-2}$ donc négligeable devant Y_{n-2}, etc., on obtient, tous calculs faits, les équations suivantes :

$$Q_0 = n_1 \delta'/a' - \gamma_1 [R]/2 \quad (11)$$

$$\beta' a' [P] = \delta' [R] - n_1 \delta'/a' \quad (12)$$

$$Q_n = (n\delta'/a') Y_{n-1} + (\gamma/2) \sum_{i=1}^{n-1} C^i_n Y_i Y_{n-i} \quad \left(n \geqslant 1;\ C^i_n = \frac{n!}{i!(n-i)!} \right) \quad (13)$$

$$Y_n = n![R]/a'^n + (\beta' a'/\delta)' \sum_{j=1}^{n} (n!/j!)Q_{j+1}/a'^{n-j} \quad (14)$$

On déduit de (11), (12), (13) et (14) par des transformations simples :

$$[P] = (\delta'/a')[R]; \quad (15)$$

$$[R] = n_1/a'(1 - \beta') \quad (16)$$

$$a' P_n = 1/(1 - \beta' - \rho'/2). \quad (17)$$

Les courbes de $a' P_n$ en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ' sont représentées sur la figure 1. D'après sa définition, combinée à la relation (15),

$$\beta' = (V/q)\, k'_b [P]/\delta'$$

β' représente le pourcentage des chaînes élémentaires terminées par une réaction de transfert intermoléculaires . $\beta' < 1 - \rho'$, de sorte que P_n reste fini quels que soient β' et ρ' sauf dans le cas limite où les réactions de transfert intermoléculaire représentent le seul processus d'arrêt de croissance des chaînes ($\beta = 1$; $\rho' = 0$).

$$a' P_w = \frac{1 - H - 2\beta'(1 + \rho')}{2\beta'^2 \rho'} \quad (H = \sqrt{(1 - 2\beta')^2 - 4\beta'\rho'}) \quad (18)$$

L'équation (18) n'est valable que pour autant que H est réel et que son second membre est positif, ce qui entraîne la condition :

$$2\beta' < 1 + \rho' - \sqrt{\rho'^2 + 2\rho'} \quad (19)$$

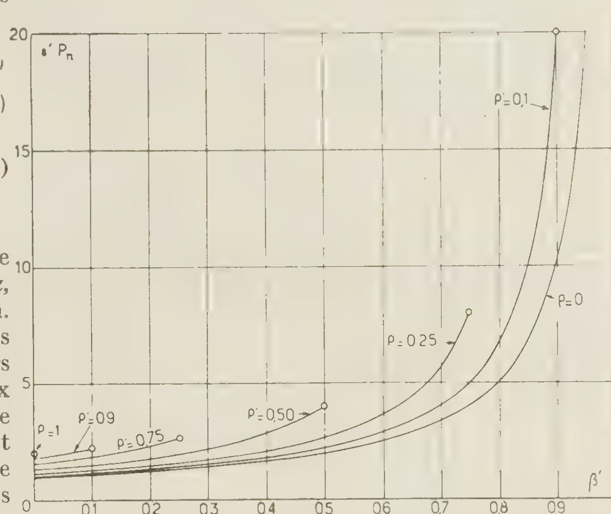


Fig. 1. — Courbes thérioques de $a' P_n$ en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ' (Procédé I de polymérisation).

La condition (19) est toujours satisfaite pour $\rho' < (2 + \sqrt{2})/4 = 0{,}853$. Pour ρ' inférieur à cette valeur, β' peut dépasser la limite imposée par (19) et

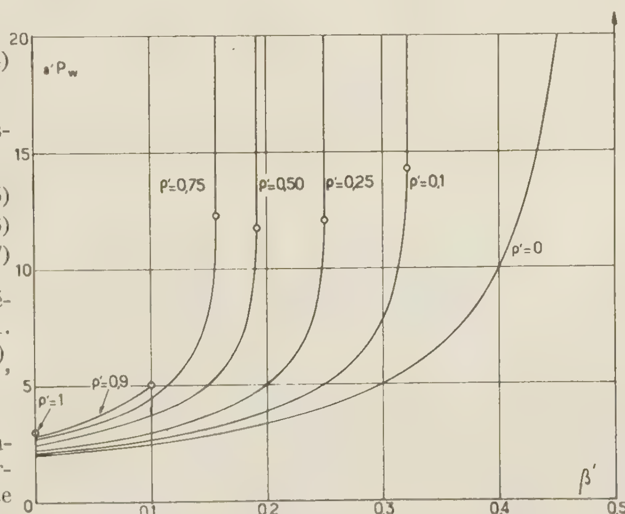


Fig. 2. — Courbes théoriques de $a' P_w$ en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ' (Procédé I de polymérisation).

P_w devient alors infini. Les courbes de $a' P_w$ en fonction de β', pour différentes valeurs de ρ', sont représentées sur la figure 2. Pour $0 < \rho' < 0{,}853$, les

courbes se raccordent tangentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées, P_w sautant brusquement d'une valeur finie à une valeur infinie lorsque β' atteint la limite ci-dessus.

$$a'P_z = 12(1 - H)/(3H - 1)(1 - H + 2\beta') \qquad (20)$$

L'équation (20) n'est valable que dans le domaine où son second membre est réel et positif ($H < 1/3$) ce qui entraîne :

$$2\beta' \leqslant 1 + \rho' - \sqrt{\rho'^2 + 2\rho' + 1/9} \qquad (21)$$

La condition (21) est toujours satisfaite pour $\rho' < 0{,}877$. Lorsque β' dépasse la limite (21), P_z devient infini. Les courbes de $a'P_z$ en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ' sont représentées sur la figure 3. Contrairement à P_w, P_z tend progressivement vers l'infini lorsque β' tend vers la limite (21).

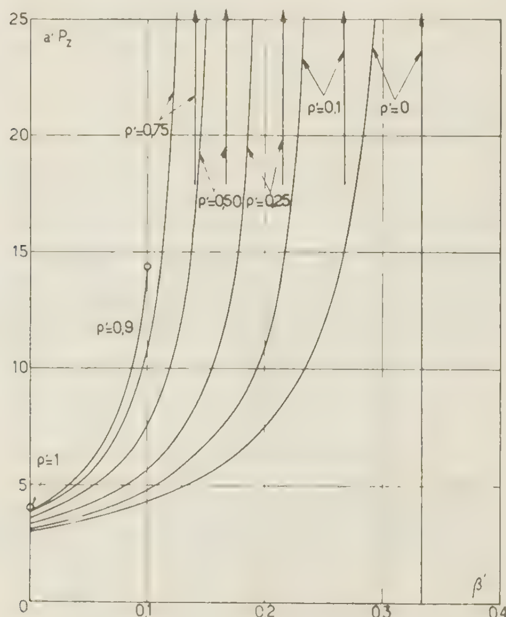


Fig. 3. — Courbes théoriques de $a'P_z$ en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ' (Procédé I de polymérisation).

L'expression des moments d'ordre supérieur de la distribution des masses moléculaires est compliquée et nous ne la reproduisons pas. On peut montrer toutefois que Q_n tend progressivement vers l'infini (et par conséquent P_{z+n-3} également) lorsque H tend vers $1 - 2/n$ ce qui correspond à la valeur limite de β' :

$$2\beta' = 1 + \rho' - \sqrt{\rho'^2 + 2\rho' + \left(1 - \frac{2}{n}\right)^2} \qquad (22)$$

Cette valeur limite tend vers zéro comme $1/n$ lorsque n tend vers l'infini.

Il est d'usage de caractériser l'étalement relatif de la distribution des masses moléculaires par le rapport P_w/P_n. Nous avons représenté sur la figure 4 les courbes de P_w/P_n en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ'. On y voit que, sauf pour des valeurs très faibles de ρ' correspondant à une intervention pratiquement négligeable des réactions de recombinaison parmi les réactions de terminaison, P_w/P_n reste limité à des valeurs relativement basses ou est infini.

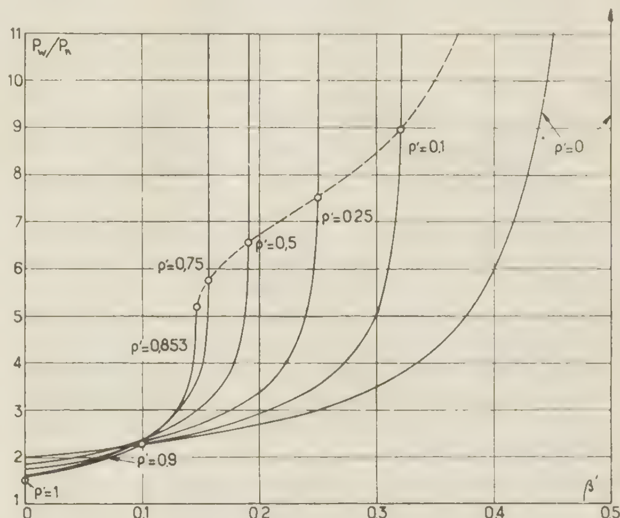


Fig. 4. — Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de β' pour différentes valeurs de ρ'. La courbe en pointillé représente le lieu des valeurs limites de P_w/P_n à partir desquelles P_w devient infini (seuil de gélification).

Distribution des ramifications à longue chaîne. — Des équations chimiques (A') à (E') on déduit les équations cinétiques suivantes, valables en état de régime :

$$\frac{V}{q}\frac{dn(x, b)}{dt} = \frac{V}{q} k_p N_1 n(x-1, b) + \beta' a' x N(x, b-1) - \left[1 + \delta' + \frac{V}{q} k_p N_1\right] n(x, b) = 0$$

$$\frac{V}{q}\frac{dN(x, b)}{dt} = \delta n(x, b) + \frac{\gamma}{2}\sum_{y=1}^{x-1}\sum_{c=0}^{b} n(y, c) n(x-y, b-c) - [1 + \beta' a' x] N(x, b) = 0$$

Comme il n'est pas possible d'obtenir à partir de ces équations les expressions de $n(x, b)$ et de $N(x, b)$, nous nous contenterons d'étudier les moments de la distribution. Nous poserons dans ce but :

$$Z_n = \sum_x \sum_b b x^{n-1} n(x, b); \qquad (23)$$

$$B_n = \sum_x \sum_b b x^{n-1} N(x, b) \qquad (24)$$

et nous appellerons $\overline{b_n}$ $\overline{b_w}$ $\overline{b_z}$ $\overline{b_{z+1}}$ etc., les moyennes d'ordres successifs du nombre des ramifications à longue chaîne par molécule de polymère. (Par définition $\overline{b_{z+k}} = B_{k+3}/Q_{k+2}$). Utilisant la même méthode de calcul que précédemment, on obtient les équations :

$$B_n = (n-1)(\delta'/\alpha')Z_{n-1} + \beta'\alpha'Q_n + \gamma \sum_{i=1}^{n-1} C^i_{n-1}Y_iZ_{n-i} \quad (n \geqslant 1) \qquad (25)$$

$$Z_n = \frac{\beta'\alpha'}{\delta'} \sum_{i=1}^{n} \frac{(n-1)!}{(i-1)!} \frac{B_{i+1}+Q_i}{\alpha'^{n-i}} \qquad (26)$$

On déduit de (25) et (26) les expressions suivantes des moyennes :

$$\overline{b_n} = \beta'\alpha'P_n = \beta'/(1-\beta'-\rho'/2) \qquad (27)$$

$$\overline{b_w} = [(1-H-2\beta')/\beta'\rho'(1+H)] - 1 \qquad (28)$$

L'expression de $\overline{b_z}$ et des moyennes d'ordre supérieur est compliquée et nous ne la reproduirons pas. On peut montrer toutefois que $\overline{b_{z+k}}$, devient progressivement infini en même temps que P_{z+k}, c'est-à-dire lorsque β' tend vers la limite (22). De même $\overline{b_w}$ devient brusquement infini en même temps que P_w lorsque H s'annule. Enfin $\overline{b_n}$ reste

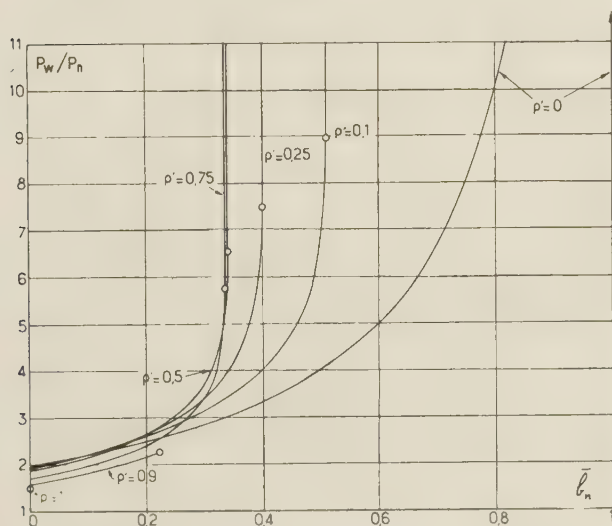


Fig. 5. — Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de b_n pour différentes valeurs de ρ.

fini, comme P_n, quels que soient β' et ρ' sauf dans le cas limite où $\beta' = 1$ et $\rho' = 0$. Il est intéressant de remarquer que, dans les distributions pour lesquelles P_w/P_n est fini, b_n est limité à des valeurs très petites, toujours inférieures à 1, et même largement inférieures, si ρ' n'est pas négligeable (fig. 5). La figure 6 ($\alpha'P_w$ en fonction de $\overline{b_w}$) illustre le parallélisme du comportement de P_w et de $\overline{b_w}$. Pour $0 < \rho' < 0{,}853$, les courbes sont limitées à des valeurs finies de P_w et $\overline{b_w}$, ces deux paramètres devenant brusquement et simultanément infinis lorsque ρ' dépasse la limite (19). Les courbes de $\alpha'P_z$ en fonction de b_z, de $\alpha'P_{z+1}$ en fonction de $\overline{b_{z+1}}$, auraient la même allure sensiblement rectiligne que celles de la figure 6, mais à la différence de celles-ci, elles se prolongeraient d'une manière continue jusqu'à l'infini.

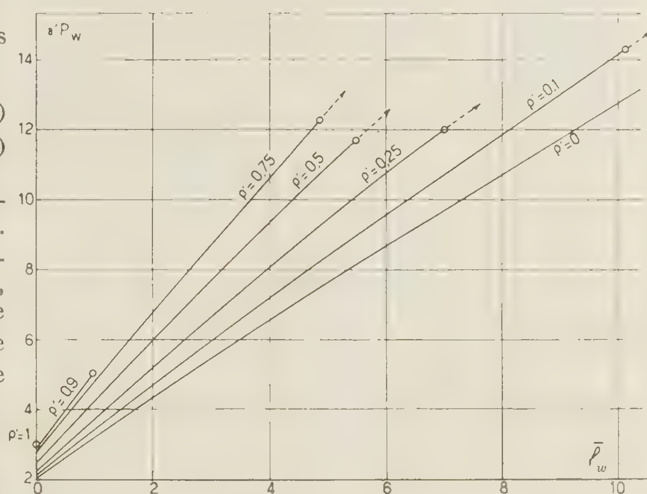


Fig. 6. — Courbes théoriques de $\alpha'P_w$ en fonction de $\overline{b_w}$ pour différentes valeurs de ρ'. Les traits pointillés terminés par une flèche qui prolongent certaines des courbes indiquent que pour les valeurs correspondantes de ρ', P_w et $\overline{b_w}$ deviennent simultanément et brusquement infinis quand le point figuratif atteint le point terminal marqué sur ces courbes.

Interprétation des résultats précédents. — Les équations (A) à (E) excluent la croissance simultanée de plusieurs chaînes actives sur la même molécule de polymère. Les formules ci-dessus cessent donc d'être valables s'il se forme un gel sauf si celui-ci est fragmenté en microgels. Dans le domaine où P_w est fini, les résultats qui précèdent montrent qu'il y a effectivement formation progressive de microgel. Quand tous les moments de la distribution des masses moléculaires et des ramifications d'ordre supérieur à deux sont infinis, cela révèle la présence dans le polymère de macromolécules géantes fortement ramifiées en quantité notable. La croissance exactement parallèle et, à la limite, quasi proportionnelle, de P_w et de $\overline{b_w}$, de P_z et de $\overline{b_z}$, de P_{z+1} et de $\overline{b_{z+1}}$, etc., en fonction de β', montre que, pour les grandes valeurs du degré de

polymérisation, le nombre de ramifications à longue chaîne par molécule croît proportionnellement à la masse moléculaire, c'est-à-dire, qu'au delà d'une certaine taille, les molécules ne s'allongent plus pratiquement que par ramification. Ces macromolécules géantes, très ramifiées, sont des particules de microgel. Il s'en forme quelle que soit la valeur, non nulle, de β', puisque, si petit que soit β', on trouve toujours, qu'au delà d'un ordre $n = 2/1 - \text{H}$, d'autant plus élevé que β' est plus petit, tous les moments de la distribution des masses moléculaires et des ramifications sont infinis. Si β' est susceptible d'atteindre la limite (19), la croissance brutale de P_w et de $\bar{b}_w$ montre qu'il y a probablement gélification. D'après ce qui précède, le seuil de cette éventuelle gélification est d'autant plus bas, c'est-à-dire correspond à des valeurs de β' et de $\bar{b}_n$ d'autant plus faibles, que ρ' est plus élevé. La terminaison par recombinaison affecte préférentiellement les molécules les plus ramifiées, donc les plus grosses (*). Elle renforce par conséquent l'effet de « boule de neige » produit par les réactions de transfert intermoléculaire. Toutefois, une intervention prédominante des réactions de recombinaison, inhibe les réactions de transfert intermoléculaire, empêche la formation de ramifications à longue chaîne, et par conséquent la formation du microgel : pour $\rho' > 0{,}853$, le seuil de gélification disparaît. Remarquons enfin que la valeur limite de P_w/P_n qui caractérise le seuil de gélification est d'autant plus basse, et par conséquent la discontinuité de P_w/P_n d'autant plus marquée, que ρ' est plus grand.

II. — Étude de la distribution des masses moléculaires et des ramifications dans le procédé II de polymérisation.

Hypothèses de départ. — Nous admettons l'existence des réactions (A) à (E) (ou (A') à (E')) du chapitre I. Il est en outre nécessaire de préciser l'hypothèse faite sur la réaction d'amorçage de la polymérisation. Nous supposerons qu'elle s'effectue par monoradicaux, avec la constante de vitesse k_1 et qu'elle est d'ordre 2μ par rapport à la concentration en monomère. Avec ces hypothèses, le seul cas susceptible de recevoir une solution par l'étude analytique des moments de la distribution est celui où l'on néglige la diminution de la concentration du monomère au cours de la polymérisation, approximation que nous ferons. Nous supposerons enfin le régime de la polymérisation quasi stationnaire, c'est-à-dire que nous considérerons comme négligeable devant la vitesse de variation de la concentration du polymère, la vitesse de variation de la concentration des radicaux libres.

(*) Si p est la probabilité pour qu'une chaîne active de polymère interrompe sa croissance par une autre réaction qu'une réaction de recombinaison, la probabilité pour qu'une molécule inactive contenant n ramifications à longue chaîne ne se soit soudée à aucune autre au cours de sa croissance est p^{n+1}, fonction décroissante de n.

Les notations utilisées sont celles du chapitre précédent sauf que nous poserons cette fois :

$$\delta = k_b\text{N}_1 + k_t[\text{R}] + k'_b[\text{P}]; \quad \delta' = \delta + k'_t[\text{R}]; \quad a' = \delta'/k_p\text{N}_1$$
$$\delta_0 = k_b\text{N}_1 + k_t[\text{R}]; \quad \delta'_0 = \delta + k'_t[\text{R}]; \quad a'_0 = \delta'_0/k_p\text{N}_1;$$
$$\text{K}_t = k_t + k'_t.$$

[P] augmente au cours du temps; δ, δ' et a' sont donc des fonctions croissantes du temps. δ_0, δ'_0, a'_0 sont respectivement leurs valeurs initiales.

Les équations cinétiques relatives aux chaînes élémentaires sont identiques à celles du chapitre précédent à ceci près que a' croît avec le temps.

Distribution des masses moléculaires. — Les équations cinétiques s'écrivent :

$$\frac{dn_1}{dt} = k_1\text{N}_1^{2\mu} + k_b[\text{R}]\text{N}_1 + k'_b[\text{R}]\text{P}_1 - (\delta' + k_p\text{N}_1)n_1 = 0 \qquad (29)$$

(Pour respecter la symétrie des équations nous utilisons, avec Bamford et Tompa ([3]), l'artifice qui consiste à introduire une concentration P_1 d'un polymère de degré de polymérisation 1, provenant de la désactivation du monomère et que nous supposons réagir suivant l'équation (E) et non suivant les équations (A) et (B). Cet artifice n'a pas d'influence sensible sur le résultat final.)

$$\frac{dn(x)}{dt} = k_p\text{N}_1 n(x-1) + k'_b[\text{R}]x\text{N}(x) - (\delta' + k_p\text{N}_1)n(x) = 0 \qquad (30)$$

$$\frac{d\text{N}(x)}{dt} = \delta n(x) + \frac{1}{2}k'_t\sum_{y=1}^{x-1} n(y)n(x-y) - k'_b[\text{R}]x\text{N}(x) \qquad (31)$$

Pour $k'_t \neq 0$, il n'est pas possible d'obtenir l'équation de la distribution. Nous nous contenterons donc d'étudier ses moments. La sommation des équations (29) et (30) conduit à :

$$[\text{R}] = [k_1/\text{K}_t]^{1/2}\text{N}_1^{\mu} = \text{C}^{\text{te}} \qquad (32)$$

Il est commode, pour la suite du calcul, de caractériser l'importance des réactions de recombinaison par le paramètre :

$$\sigma = k'_t[\text{R}]/\delta'_0 \quad (0 \leqslant \sigma \leqslant 1), \qquad (33)$$

rapport de la vitesse de terminaison par recombinaison à la vitesse initiale totale de désactivation des chaînes élémentaires (*) et de remplacer la variable temps par le paramètre :

$$\xi = k'_b[\text{P}]/\delta'_0, \qquad (34)$$

(*) Avec les notations de la Partie I ([1]), $\sigma = c/(c + t + d + \text{D}) = c/(1 - d)$.

rapport de la vitesse de transfert intermoléculaire à la vitesse initiale totale de désactivation. D'après les définitions données plus haut :

$$\delta' = \delta'_0(1 + \xi); \quad a' = a'_0(1 + \xi) \tag{35}$$

A partir de l'équation (31), on obtient les relations suivantes :

$$Q_0 = \delta'_0[1 - \sigma/2][R]t \tag{36}$$

qui montre que le nombre de molécules de polymère formées croît proportionnellement à la durée de a réaction, et :

$$Q_1 = [P] = k_p N_1 [R] t \tag{37}$$

qui permet de préciser la relation entre ξ et t :

$$\xi = k'_b[R]t/a'_0. \tag{38}$$

D'une manière générale, pour $n \geqslant 1$, on a, en posant

$$Q'_n = (k'_b/k'_t)Q_n.$$

$$\frac{dQ'_n}{d\xi} = \left(\frac{n}{\sigma}\right)\left[1 + \frac{\varepsilon k'_t Y_1}{k_p N_1}\right] Y_{n-1} + \frac{k'_t}{2\sigma k_p N_1} \sum_{i=2}^{n-2} C^i_n Y_i Y_{n-i} \begin{cases} \varepsilon = 1/2 \text{ pour } n = 2 \\ \varepsilon = 1 \quad \text{pour } n \geqslant 3 \end{cases} \tag{39}$$

$$Y_n = \frac{n![R]}{a'^n} + \frac{\sigma}{1 + \xi} \sum_{p=0}^{n-1} \frac{p!}{a'^p} C^p_n Q'_{n-p+1} \tag{40}$$

On en déduit les valeurs suivantes des degrés de polymérisation moyens :

$$a'_0 P_n = 1/(1 - \sigma/2) = C^{te} \tag{41}$$

$$a'_0 P_w = (2 + \sigma + \xi)/(1 - \sigma\xi) \tag{42}$$

$$a'_0 P_z = 3(1 + \sigma)(1 + \xi)(2 + \xi - \sigma\xi)/(2 + \sigma + \xi)(1 - \sigma\xi)^2 \tag{43}$$

P_n est indépendant du degré d'avancement de la réaction. Les degrés de polymérisation moyens d'ordre supérieur croissent à mesure que la polymérisation progresse. P_z et P_w deviennent simultanément infinis pour $\xi = 1/\sigma$. Les courbes de $a'_0 P_w$ en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ sont représentées sur la figure 7. Celles de $a'_0 P_z$ ont la même allure générale.

On peut montrer (4) que, d'une manière générale, Q_n tend vers l'infini comme $1/(1 - \sigma\xi)^{2n-3}$ lorsque ξ tend vers $1/\sigma$ et que, par conséquent, P_{z+1}, P_{z+2} ... P_{z+k} ... tendent vers l'infini comme $1/(1 - \sigma\xi)^2$. Il en résulte que, pour ξ tendant vers $1/\sigma$:

$$P_w/P_n \rightarrow \infty \text{ comme } 1/1 - \sigma\xi$$
$$P_z/P_w \rightarrow \infty \text{ comme } 1/1 - \sigma\xi$$

P_{z+1}/P_z, P_{z+2}/P_z ... P_{z+k}/P_z ... tendent vers une limite finie.

Distribution des ramifications à longue chaîne. — Les équations cinétiques tirées de (A′) à (E′) sont, cette fois, les suivantes :

$$\frac{dn(x, b)}{dt} = k_p N_1 n(x - 1, b) + k'_b[R]xN(x, b - 1) - (\delta' + k_p N_1)n(x, b) = 0 \tag{44}$$

$$\frac{dN(x, b)}{dt} = \delta n(x, b) + \frac{1}{2} k'_t \sum_{y=1}^{x-1} \sum_{c=0}^{b} n(x - y, b - c)n(y, c) - k'_b[R]xN(x,b) \tag{45}$$

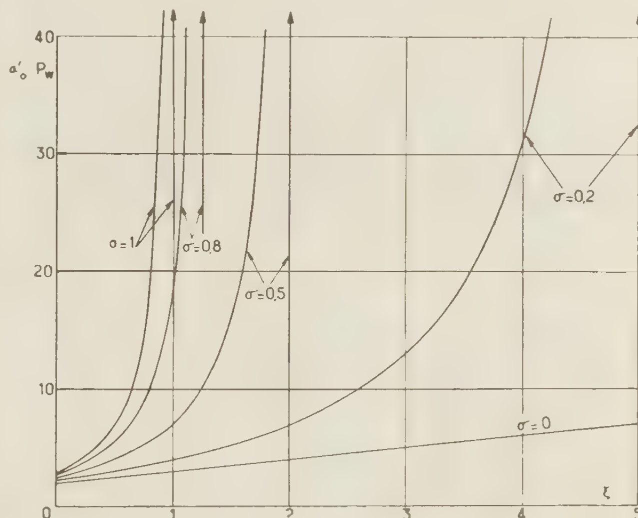


Fig. 7. — Courbes théoriques de a'_0 P_w en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ (Procédé II de polymérisation).

En multipliant par bx^{n-1} et en sommant, on obtient :

$$\frac{dB_n}{dt} = (n - 1)k_p N_1 Z_{n-1} + k'_b[R]Q_n + k'_t \sum_{i=1}^{n-1} C^i_{n-1} Y_i Z_{n-i} \tag{46}$$

$$Z_n = \frac{k'_b \sigma}{k'_t(1 + \xi)} \sum_{p=1}^{n} \frac{(n - p)!}{a'^{n-p}} C^{p-1}_{n-1} [Q_p + B_{p+1}] \tag{47}$$

On en déduit :

$$\overline{b_n} = \xi/(2 - \sigma) \tag{48}$$

Si, par analogie avec les notations du chapitre I où V/q représentait le temps moyen de réaction égal à t dans le cas présent, on pose : $\beta' a' = k'_b[R]t$, on trouve l'expression : $b_n = (1/2)\beta' a' P_n$, le facteur $(1/2)\beta' a'$ représentant la valeur moyenne de $\beta' a'$ dans l'intervalle $(0, t)$.

On déduit également de (46) et (47) :

$$\overline{b_w} = \left\{ 1 + \sigma + \xi/2 - 1/(1 + \xi) - (\sigma/\xi) \operatorname{Log}(1 + \xi) \right\} (1 + \xi)/1 - \sigma\xi) \tag{49}$$

On vérifie que b_w, comme b_n, tend vers zéro avec ξ

et tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)$, c'est-à-dire comme P_w, quand ξ tend vers $1/\sigma$.

D'une manière générale, on peut montrer [4] que B_n tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)^{2n-3}$ quand ξ tend vers $1/\sigma$ et par conséquent que b_{z+k} tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)^2$, c'est-à-dire comme P_{z+k}.

Discussion et interprétation des résultats précédents. — Outre l'approximation qui consiste à admettre que la vitesse de transfert intermoléculaire croît sans limite avec la taille de la molécule qui s'empare du radical libre, les calculs qui précèdent comportent deux autres approximations qui limitent leur validité.

1) On néglige le fait, qu'en solution très diluée, les réactions de transfert intermoléculaire sont très rares, parce que les molécules du polymère n'ont entre elles que des contacts occasionnels et qu'elles progressent moins vite que ne le prévoit le calcul précédent tant que le taux de conversion n'a pas atteint

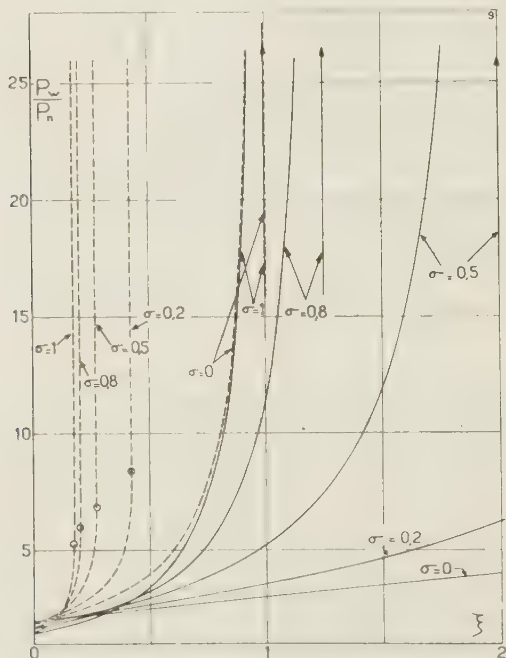


Fig. 8. — Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ. En trait plein les courbes relatives au procédé II, en trait pointillé les courbes relatives au procédé I.

une valeur suffisante (1 à 2% par exemple). On pourrait rectifier ce calcul en admettant que la polymérisation commence à ce moment et qu'elle s'effectue en présence d'un polymère préexistant, non ramifié et distribué suivant une loi analogue à celle des chaînes élémentaires.

2) On néglige la diminution de N_1 au cours de la polymérisation c'est-à-dire le ralentissement progressif des réactions d'amorçage et de propagation de la polymérisation. Cette approximation est acceptable parce que les taux de conversion usuels sont assez faibles (5 à 20 %).

Ces réserves faites, on voit que, dans ce procédé, comme dans le procédé I de polymérisation, le comportement asymptotique étroitement parallèle de P_w et de $\bar{b}_w$, de P_z et de $\bar{b}_z$ ..., de P_{z+k} et de b_{z+k}, subsiste, avec la même interprétation. Pour $\xi = 1/\sigma$, P_w, P_z ... P_{z+k}, $\bar{b}_w$, b_z ..., b_{z+k} deviennent simultanément infinis, ce qui révèle la formation en quantité notable de macromolécules géantes à haut degré de ramification, c'est-à-dire de microgel. $\xi = 1/\sigma$ correspond à un seuil de gélification.

Nous avons représenté sur la figure 8, les courbes de P_w/P_n en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ (courbes en trait plein). ξ est proportionnel au taux de conversion, avec un coefficient de proportionnalité d'autant plus fort que la vitesse de transfert intermoléculaire est plus grande par rapport à la vitesse d'amorçage de la polymérisation et à la vitesse de disparition des radicaux libres :

$$\xi = \frac{[P]}{N_1}\frac{k'_b N_1}{\delta'_0} = \lambda \frac{[P]}{N_1}$$

avec

$$\lambda = k'_b/[k_b + N_1^{\alpha-1}(k_1 K_t)^{1/2}]$$

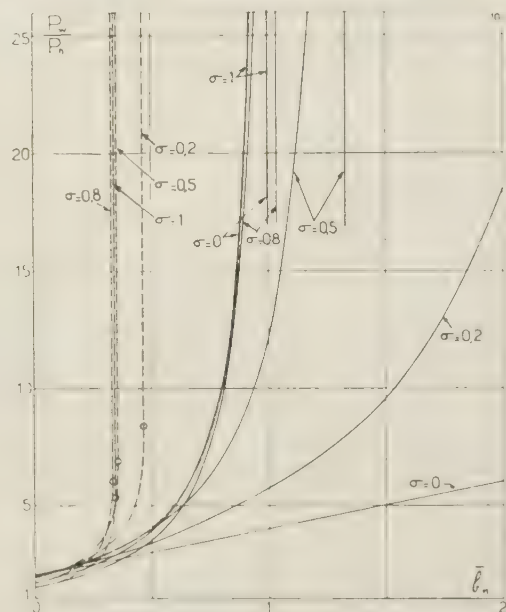


Fig. 9. — Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de b_n pour différentes valeurs de σ. En trait plein les courbes relatives au procédé II de polymérisation. En trait pointillé les courbes relatives au procédé I.

Par conséquent le seuil de la gélification correspond à un taux de conversion d'autant plus

bas que les réactions de transfert intermoléculaire d'une part, les réactions de recombinaison d'autre part, sont plus actives.

Nous avons représenté, sur la figure 9 les courbes de $\overline{P_w}/\overline{P_n}$ en fonction de $\overline{b_n}$ (courbes en trait plein). La valeur de $\overline{b_n}$ correspondant au seuil de la gélification est : $b_n = 1/\sigma(2-\sigma)$. Elle est toujours supérieure à 1 et est infinie pour $\sigma = 0$. Elle tend rapidement vers l'unité quand σ s'approche de 1.

On voit enfin, sur les figures 8 et 9 que contrairement à ce qui se passait dans le procédé I, P_w/P_n ne saute plus brusquement d'une valeur finie à une valeur infinie. La progressivité dans l'apparition du microgel se manifeste ici par la croissance progressive et simultanée de tous les moments de la distribution d'ordre de moins en moins élevé. Remarquons toutefois que, dans le procédé II, la croissance de P_w/P_n est d'autant plus rapide que σ est plus grand, et quand σ approche de l'unité, des valeurs élevées, mais finies de P_w/P_n correspondent à une marge possible très faible des valeurs de ξ, donc du taux de conversion.

III. — Étude du procédé III de polymérisation.

Nous supposons laminaire l'écoulement du mélange réactionnel dans le tube réacteur. Le régime d'écoulement n'est pas exactement un régime de Poiseuille parce que la vitesse d'écoulement variant en sens inverse de la distance r à l'axe du tube, le temps de réaction, le taux de conversion, et par conséquent la viscosité du fluide croissent avec r. Cette viscosité η est aussi une fonction de l, distance du point considéré à l'origine du tube. Pour une valeur de r donnée, on peut définir une valeur moyenne :

$$\overline{\eta}(r) = \frac{1}{L}\int_0^L \eta(l, r)dl$$

L étant la longueur totale du réacteur.

Ne connaissant pas la loi de variation de la viscosité en fonction de r, nous ferons d'abord l'approximation de considérer $\overline{\eta}(r)$ comme une constante. Moyennant cette approximation, le régime d'écoulement devient un régime de Poiseuille. P étant la pression exercée pour obtenir l'écoulement, R le rayon du tube, la vitesse d'écoulement est donnée par :

$$V(r) = P(R^2 - r^2)/4\overline{\eta}L$$

Le paramètre ξ précédemment défini est ici une fonction de r et de l donnée par :

$$\xi(r, l) = (k'_b/k'_t)\sigma k_p N_1 l/V(r)$$

Chaque filet de solution sortant du réacteur contient une distribution de masses moléculaires dont le moment d'ordre n s'obtient en substituant $\xi(r, l)$ à ξ dans les équations du procédé II. Pour l'ensemble du polymère sortant du réacteur, le moment moyen est défini par :

$$Q_n = \int_0^R 2\pi r V(r) Q_n(r) dr \Big/ \int_0^R 2\pi r V(r) dr$$

et peut se mettre sous la forme :

$$Q_n = (2/V^2_M)\int_0^{V_M} V Q_n(V) dV \tag{50}$$

V_M étant la valeur maxima, pour $r = 0$, *de* $V(r)$.

On en déduit d'abord que P_n est encore donné par l'équation (41), donc indépendant des caractéristiques du réacteur et de la vitesse d'écoulement. Pour les moments d'ordre supérieur, nous savons que Q_n (V) devient infini dans les filets pour lesquels $\xi(r) > 1/\sigma$, c'est-à-dire dans les filets qui s'écoulent avec une vitesse :

$$V < k'_b[R]k'_t[R]L/a_o'^2 k_p N_1 \tag{51}$$

Comme la vitesse d'écoulement s'annule le long de la paroi du réacteur, il existe toujours, pour $k'_b . k'_t \neq 0$, une zone de volume fini dans laquelle Q_n (V) ($n \geqslant 2$) est infini et, dans ces conditions, l'intégrale du second membre de (50) est toujours infinie. Cette conclusion reste valable *a fortiori* lorsqu'on tient compte de l'augmentation de $\overline{\eta}(r)$ avec r, ce qui a pour effet d'accroître le volume dans lequel l'inégalité (51) est vérifiée.

On peut montrer enfin, à partir de (50) et des formules du chapitre II, que, même pour $k'_t = 0$, le degré de polymérisation en poids, et par conséquent *a fortiori* les degrés de polymérisation moyens d'ordre supérieur, sont infinis, donc que la conclusion précédente reste valable, même en l'absence de réactions de terminaison par recombinaison.

On voit donc que, dans le mélange partiellement polymérisé qui sort d'un réacteur tubulaire étroit où le régime d'écoulement peut être considéré comme laminaire, le seuil de la gélification est toujours dépassé, quel que soit le taux de conversion, s'il y a intervention des réactions de transfert intermoléculaire.

On trouve effectivement dans les Lupolènes, préparés par ce procédé, une proportion beaucoup plus massive de gel que dans les autres polyéthylènes [5].

IV. — Comparaison des procédés I et II de polymérisation. — Étude d'un procédé intermédiaire.

En l'absence de réactions de terminaison par recombinaison, le procédé I conduit à une distribu-

tion des masses moléculaires beaucoup plus étalée que le procédé II. Il en est encore de même lorsque les réactions de terminaison s'effectuent partiellement par recombinaison. On peut s'en rendre compte en étudiant d'une manière comparative la variation de P_w/P_n dans les deux procédés. Nous avons dans ce but recalculé l'expression de P_w/P_n en fonction de σ et de ξ dans le cas du procédé I à l'aide des formules de conversion, faciles à établir :

$$\rho' = \sigma/1 + \xi \qquad \beta' = \xi/1 + \xi$$

La comparaison est illustrée par les courbes de la figure 8 qui montrent d'une manière évidente que :

1) Le seuil de gélification correspond à des valeurs de ξ, donc, toutes choses égales d'ailleurs, à des valeurs du taux de conversion beaucoup plus basses dans le procédé I que dans le procédé II.

2) Dans la mesure où la croissance de P_w/P_n caractérise le progrès de la microgélification, ce progrès est beaucoup plus brutal dans le procédé I que dans le procédé II.

Il est également intéressant de comparer les courbes de P_w/P_n en fonction de $\overline{b_n}$ (fig. 9). Les expressions de $\overline{b_n}$ sont les suivantes :

(52) Procédé I :

$$\overline{b_n} = 2\xi/(2-\sigma) \tag{52}$$

(53) Procédé II :

$$\overline{b_n} = \xi/(2-\sigma) \tag{53}$$

ce qui montre, qu'à taux de conversion égal, le degré moyen de ramification est deux fois plus élevé dans le procédé I que dans le procédé II. Les valeurs de $\overline{b_n}$ correspondant au seuil de la gélification sont beaucoup moins élevées dans le procédé I que dans le procédé II, l'écart étant toutefois moins marqué que pour les valeurs des taux de conversion. Remarquons enfin que dans le procédé I, aussi bien que dans les procédés II et III, P_n est donné par la formule (41), donc indépendant de la vitesse de transfert intermoléculaire. Cela résulte du fait que les réactions de ramification n'affectent ni le nombre des molécules ni la masse totale du polymère formé parce qu'elles n'affectent ni le nombre ni la durée de vie des radicaux libres.

Etude du procédé IV

Nous allons montrer que le procédé IV conduit à des résultats intermédiaires entre ceux du procédé I et ceux du procédé II.

Le calcul se conduit comme dans les chapitres précédents et nous indiquerons seulement les résultats. Les symboles utilisés sont ceux des parties précédentes, affectés de l'indice r relatif au r^e réacteur de la chaîne. Nous ferons l'hypothèse, équivalente à celle du régime quasi stationnaire, que $n_{1,\,r}$ est indépendant de t et de $r (n_{1,\,r} = n_1 = C^{te})$. Nous négligerons la diminution de concentration du monomère quand la réaction progresse $(N_{1,\,r} = N_1 = C^{te})$. Ces hypothèses entraînent que [R] reste constant d'un bout à l'autre de la chaîne des réacteurs et σ aussi par conséquent. Nous utiliserons le paramètre :

$$\xi_1 = k'_b[P]_1/\delta'_0$$

comme variable caractéristique de la vitesse des réactions de transfert intermoléculaire et de la vitesse de circulation du mélange par l'intermédiaire du taux de conversion dans le premier réacteur. Il est en outre commode de poser :

$$z_r = k'_t Y_{1,\,r}/k_p N_1$$

On trouve d'abord, comme on pouvait s'y attendre, que P_n reste constant d'un bout à l'autre de la chaîne des réacteurs et qu'il est donné par la formule (1).

Il n'est pas possible de calculer sous une forme analytique explicite la valeur de $P_{w,\,r}$ et des degrés de polymérisation moyens d'ordre supérieur. Mais on peut montrer, en raisonnant de proche en proche, que $P_{w,\,r}$ devient infini pour :

$$\xi_1 \geqslant 1/[2(1 + z_r) - 1],$$

que cette limite peut être effectivement atteinte et même dépassée pour des valeurs suffisamment grandes de ξ_1, et que, si cette limite n'est pas atteinte,

$$P_{w,\,r}/P_n < [1 - \sigma/2][1 + (2/r)(1 + z_r)(z_r/\sigma - 1)]$$

c'est-à-dire que, comme dans le procédé I de polymérisation, la courbe de $P_{w,\,r}/P_n$ en fonction de $\xi = r\xi_1$ est une courbe croissante se raccordant tagentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées. La valeur limite de $P_{w,\,r}/P_n$ correspondant au seuil de gélification est d'autant plus élevée que r est plus grand et σ plus faible (fig. 10). Quand r augmente la courbe de P_w/P_n en fonction de ξ passe progressivement de la forme caractéristique du procédé I à la forme caractéristique du procédé II.

On démontre aussi que le moment d'ordre n, $Q_{n,\,r}$ devient infini pour

$$\xi_1 \cdot 1/[n(1 + z_r) - 1]$$

c'est-à-dire que, quels que soient ξ_1 et σ, il est toujours possible de trouver une valeur de n au delà de laquelle tous les moments de la distribution d'ordre supérieur à n sont infinis.

On montre également que :

$$b_{n,\,r} = (r + 1)\xi/r(2 - \sigma)$$

c'est-à-dire que son expression passe progressi-

vement de la forme (52) à la forme (53) quand r croît de 1 à l'infini.

On peut enfin montrer que le taux de conversion limite correspondant au seuil de la gélification est fini, mais qu'il augmente avec r.

D'ailleurs, à la limite, pour r infini, le procédé est systématiques, notamment dans la distribution des ramifications à longue chaîne ([6]), qui ne peuvent s'expliquer simplement par la variation du paramètre ξ (ou β'), mais qui tiennent aussi sans doute à une variation de σ et à des différences dans les conditions d'agitation dans le réacteur.

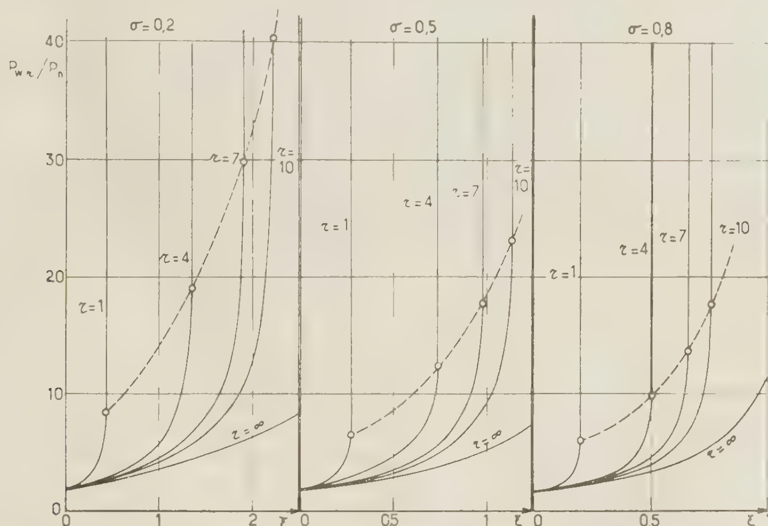


Fig. 10. — Courbes de $P_{w,r}/P_n$ en fonction de ξ pour différentes valeurs de r et différentes valeurs de σ. En trait pointillé la limite supérieure au delà de laquelle P_w/P_n devient brusquement infinie.

équivalent au dispositif théorique suivant : le mélange réactionnel est injecté en continu dans un réacteur tubulaire, dans lequel chaque tranche infiniment mince perpendiculaire à l'axe du tube et délimitée par la section droite du réacteur est homogénéisée sur elle-même à chaque instant et progresse dans le réacteur sans se mélanger à ses voisines. Chacune de ces tranches infiniment minces évolue pour son propre compte et la polymérisation y progresse à mesure que cette tranche progresse elle-même dans le réacteur. Il est évident que ce dispositif théorique conduit aux mêmes équations cinétiques et par conséquent à la même distribution de masses moléculaires que le procédé II.

En résumé, le procédé étudié ici conduit à une distribution des masses moléculaires qui possède exactement les mêmes caractéristiques que celles du procédé I de polymérisation. Mais ces caractéristiques se modifient progressivement à mesure que le nombre des réacteurs de la chaîne augmente, et la distribution des masses moléculaires se rapproche progressivement de celle du procédé II quand ce nombre tend vers l'infini.

La figure 10 montre, et l'expérience confirme, que plusieurs paramètres peuvent influer simultanément sur la structure moléculaire des polyéthylènes commerciaux. On trouve effectivement, entre les produits de provenances diverses, des différences

V. — Conclusions.

L'étude de la polymérisation de l'éthylène, amorcée par des radicaux libres et effectuée en solution dans le monomère comprimé, à une concentration ni trop faible ni trop élevée en polymère conduit, si l'on néglige l'influence d'un certain nombre de phénomènes modérateurs limitant la taille des molécules formées, aux conclusions suivantes :

1) L'intervention des réactions de transfert intermoléculaire combinée avec celle des réactions de terminaison par recombinaison aboutit à la formation de molécules géantes extrêmement ramifiées qui sont de véritables particules de microgel : au delà d'une certaine taille, les macromolécules ne croissent plus pratiquement que par greffage de ramifications à longue chaîne.

2) Il n'existe évidemment aucune frontière nette entre le microgel et les macromolécules proprement dites, et, de ce fait, la microgélification apparaît toujours d'une manière progressive quand on augmente le taux de conversion. Cette progressivité se manifeste d'une manière différente dans les différents procédés de polymérisation : dans le procédé I, les moments de la distribution des masses moléculaires et des ramifications deviennent successivement infinis, à mesure que leur ordre décroît jusqu'à l'ordre 2;

dans le procédé II, les moments de tous ordres (sauf le 1er ordre) tendent progressivement et simultanément vers l'infini.

3) Dans chacun de ces procédés, la progressivité dans la microgélification est rompue par une discontinuité dans les caractéristiques de la distribution au moment où le degré de polymérisation moyen en poids devient infini. Dans le procédé I, P_w saute brusquement d'une valeur finie à une valeur infinie. Dans le procédé II, tous les degrés de polymérisation moyens deviennent infinis (sauf P_n) en même temps que P_w. Cette discontinuité marque le seuil d'une gélification possible. Il faut remarquer toutefois, que dans la réalité, les phénomènes modérateurs, négligés dans le calcul, empêchent probablement cette gélification et limitent la formation de molécules géantes à une microgélification.

4) Une intervention croissante des réactions de recombinaison parmi les réactions de terminaison accentue la discontinuité des caractéristiques de la distribution des masses moléculaires qui marque le franchissement du seuil de gélification et abaisse le taux de conversion limite et le degré de ramification moyen correspondant à ce seuil.

5) La comparaison des caractéristiques de la distribution des masses moléculaires obtenue par les différents procédés de polymérisation permet de dégager des lois s'appliquant à l'ensemble de ces procédés. On voit en effet que :

a) Le procédé discontinu (procédé II) conduit à des distributions moins étalées que les procédés continus.

b) Dans ces derniers, un brassage de la masse fluide en réaction dans le sens perpendiculaire à son écoulement diminue l'étalement de la distribution des masses moléculaires : l'absence totale de brassage correspond au procédé III ; un brassage homogénéisant complètement et séparément chaque tranche infiniment mince de fluide délimitée par la section droite du réacteur conduit à la même distribution que le procédé II.

c) Un brassage dans la direction de l'écoulement augmente l'étalement de la distribution des masses moléculaires. Si, dans l'exemple précédent, on augmente progressivement de zéro jusqu'à la longueur totale du réacteur, l'épaisseur de chaque tranche homogénéisée, on passe progressivement des caractéristiques du procédé II à celles du procédé I.

En résumé, on obtient l'étalement minimum de la distribution des masses moléculaires, et la quantité minimum de microgel, quand toutes les portions élémentaires du mélange réactionnel subissent la même durée de polymérisation et le même taux de conversion. Cette condition n'est remplie que dans le procédé II. On s'en écarte au maximum dans le procédé III du fait du gradient dans les vitesses d'écoulement des différentes couches cylindriques. Un brassage transversal diminue ou supprime ce gradient. Un brassage longitudinal crée des inégalités dans les taux de conversion en retardant l'écoulement de certaines portions du mélange et en accélérant l'écoulement de certaines autres.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) L. Nicolas. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **24**, 165.
(2) R. Buchdahl. — *Disc. Farade Soc.*, 1956, **22**, 150 ; R. K. Laird. — *Ibid.*, 1956, **22**, 152.
(3) C. H. Bamford et H. Tompa. — *Trans. Farad. Soc.*, 1954, **50**, 1097.
(4) L. Nicolas. — *Thèse Paris*, 1957.
(5) L. Nicolas. — *Makromol. Chem.*, 1957, **24**, 173.
(6) L. Nicolas. — *Symp. int. chim. macromol.*, Prague (sept. 1957) ; *J. Polymer Sci.* (à paraître).

N° 11. — CHALEUR D'ADSORPTION DES VAPEURS D'HEXANE ET DE BENZENE SUR LES NOIRS DE FUMÉE. THERMODYNAMIQUE ET FORCES D'ADSORPTION

par A. V. KISSELEV, M. N. AVGOUL G. I. BERESIN, I. A. LIGUIN et G. G. MOUTTIK

Laboratoire des phénomènes de sorption de l'Institut de Chimie physique de l'Académie des Sciences d'U. R. S. S. et Laboratoire d'adsorption de l'Université d'Etat M. V. Lomonosov de Moscou.

(Manuscrit reçu le 20.11.55.)

SOMMAIRE

Dans cette étude, on a mesuré dans un calorimètre les chaleurs d'adsorption différentielles des vapeurs d'hexane et de benzène sur le noir de fumée oxydé et le noir de fumée graphité ; on a déterminé les caractéristiques thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption et on a calculé théoriquement les valeurs de l'énergie d'adsorption de ces hydrocarbures sur le graphite.

On a mis au point une méthode de calcul de l'énergie d'adsorption des molécules complexes. L'énergie d'adsorption des N-alkanes sur le graphite se présente comme une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone de leur molécule et est composée de l'énergie d'adsorption des groupes CH_2 et CH_3.

L'énergie d'adsorption du benzène sur le graphite est plus faible que l'énergie d'adsorption du *n*-hexane. Les valeurs calculées pour l'énergie d'adsorption du *n*-hexane et du benzène (12,0 et 10,8 kcal/mole) concordent bien avec les valeurs mesurées des chaleurs d'adsorption sur le noir de fumée graphité (11,8 et 10,0 kcal/mole).

Pour l'élaboration de la théorie de l'adsorption, il faut définir l'énergie d'adsorption et étudier l'état de la substance adsorbée. On peut obtenir les renseignements indispensables en étudiant, en même temps que les isothermes d'adsorption, les chaleurs différentielles d'adsorption.

L'obstacle principal à l'élaboration de la théorie des réactions d'adsorption est, comme il est indiqué dans une série de nos travaux [voir bibliographie dans la revue (¹)], l'absence des valeurs absolues de cette même adsorption, c'est-à-dire les valeurs se rapportant à l'unité de surface d'adsorbant. Cela concerne dans une mesure encore plus grande les valeurs des chaleurs d'adsorption. L'obtention de valeurs sûres pour les chaleurs d'adsorption par l'étude de la nature et de la structure de l'adsorbant peut servir de base pour le calcul de l'énergie d'adsorption des molécules complexes, en partant de leur structure, et également pour la comparaison avec les conclusions théoriques auxquelles on est arrivé au sujet des réactions d'adsorption

L'étude des chaleurs d'adsorption sur les corps du type graphite présente un très grand intérêt pratique. L'adsorption sur les charbons actifs dépend des grandeurs de pores ; en général les graphites possèdent une surface spécifique de faible grandeur ; il est plus commode de travailler avec les noirs de fumée dont les propriétés de surface, lorsqu'on les chauffe à des températures élevées, se rapprochent des propriétés de surface du graphite.

Dans la présente étude on a étudié la chaleur d'adsorption et l'énergie de la liaison d'adsorption d'hydrocarbures ayant un nombre identique d'atomes de carbone dans la molécule mais se différentiant nettement par leur structure : le N-hexane et le benzène.

Adsorbants et mesures

Echantillons de noir de fumée. — L'échantillon d'origine est un noir de fumée de tuyauterie « sphéron-6 » ; il a été traité sous vide pendant 12 h à 900°. A partir de ce corps on a obtenu ensuite l'échantillon graphité par chauffage à 1 700° dans un courant d'hydrogène pendant 1,5 h (²). Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant un temps prolongé dans le dispositif d'adsorption jusqu'à obtention d'un vide poussé, à une température de 280°. Les essais ont été effectués à 20°. La surface des échantil-

lons s a été déterminée par la méthode de B. E. T. à partir des isothermes d'adsorption de vapeurs d'azote. Pour l'échantillon d'origine $s = 108$ m²/g, pour l'échantillon graphité $s = 92$ m²/g.

Calorimètre. — Pour la mesure de la chaleur d'adsorption on a utilisé un calorimètre d'adsorption à échange de chaleur constant [modèle 1954 (3)], analogue au calorimètre du laboratoire d'adsorption de l'Université de Moscou [modèle 1947 (4)]. La mesure de l'élévation de température a été faite avec un thermomètre à résistance. La courbe de température du calorimètre s'inscrivait à l'aide d'un relais photoélectrique différentiel et d'un enregistreur. La régulation de la température de l'enveloppe assurant l'échange de chaleur constant était obtenue à l'aide de thermomètres à résistance qui commandaient des relais photo-électriques à thyratrons. La coupe et le plan du calorimètre sont représentés sur la figure I. Le calorimètre proprement dit est constitué par un vase de cuivre *a* avec, étroitement fixé à lui, un tube de cuivre *b*. Lorsqu'on lève le calorimètre, une gaine en verre avec l'adsorbant pénétrera à l'intérieur du vase. Sur la surface extérieure du vase, se trouvent des rainures en spirale dans lesquelles ont été placés un thermomètre de précision à résistance de platine (environ 100 ohms) et un réchauffeur de Constastan pour le calibrage. Le vase du calorimètre est étroitement inséré dans le tube de cuivre à la surface extérieure duquel, dans une rainure en spirale, est logé le thermomètre de régulation du calorimètre. Le calorimètre qui est monté sur trois supports de textolite est fixé au fond de la première enveloppe. Les sorties des thermomètres et du réchauffeur traversent le fond de la première et de la deuxième enveloppes pour être reliées aux bobines des ponts correspondants.

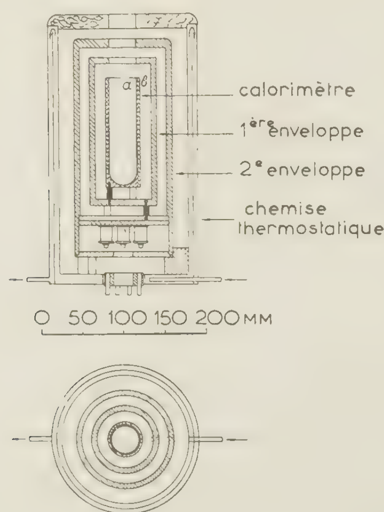


Fig. 1. — Coupe et plan du calorimètre et des enveloppes réglables. Calorimètre : 1re enveloppe, 2e enveloppe, chemise thermostatique.

La première enveloppe est elle-même un vase de cuivre à parois épaisses avec un fond vissé. Sur la surface externe de la première enveloppe se trouvent des rainures en spirale dans lesquelles sont logés le thermomètre commandant le premier pont régulateur, le réchauffeur de la première enveloppe et le thermomètre de commande pour le deuxième pont régulateur. La première enveloppe qui est montée sur trois supports de textolite est placée sur un plateau de cuivre. En bas de ce dernier est fixé un tableau avec les bobines de résistance de tous les ponts. Sur la surface externe de la deuxième enveloppe sont disposés un thermomètre régulateur et un réchauffeur.

Le schéma électrique du calorimètre est représenté sur la figure 2. L'observation de la température du calorimètre se fait automatiquement. La lumière provenant de la lampe est réfléchie par le petit miroir du galvanomètre G_1 et tombe sur un relais photo-électrique différentiel qui déplace la plume de l'enregistreur.

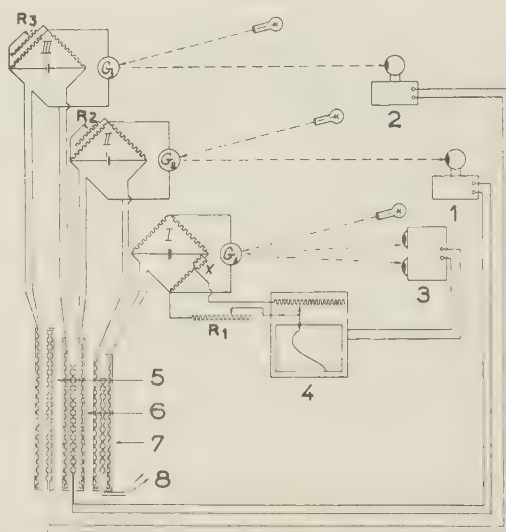


Fig. 2. — Schéma électrique du calorimètre et des enveloppes réglables.
Relais photo-électrique 2.
Relais photo-électrique 1.
Relais photo-électrique différentiel enregistreur.
2e enveloppe.
1re enveloppe.
Calorimètre.
Vers le dispositif de calibrage.

Le système de régulation de la première enveloppe assure la constance de l'échange de chaleur du calorimètre. Le dégagement de chaleur, dû aux thermo-

mètres à résistance, est constamment compensé par une perte égale de chaleur du calorimètre ; c'est la raison pour laquelle la température de l'enveloppe est maintenue automatiquement légèrement au-dessous de la température du calorimètre. Le système de régulation se compose d'un pont régulateur possédant deux thermomètres à résistance (l'un d'eux est pour la température du calorimètre et l'autre pour la température de la première enveloppe) et un galvanomètre G_2, d'un relais photoélectrique à thyratrons et du réchauffeur de la première enveloppe. A l'aide de la résistance R_2 on arrive à obtenir une différence de température entre le calorimètre et l'enveloppe telle qu'elle assure une variation de température assez faible (nulle) du calorimètre.

Le système de régulation de la deuxième enveloppe a une disposition analogue. Un de ses thermomètres est pour la température de la première enveloppe, l'autre pour la température de la deuxième enveloppe.

Quand le calorimètre ne varie pas, la température des deux enveloppes internes contrôlables est maintenue constamment avec précision à quelques dix-millièmes de degrés près.

La double enveloppe extérieur du calorimètre contient un liquide dont la température est réglée thermostatiquement avec une précision de ± 0,02°. Le calorimètre et tous les appareils du système électrique sont placés dans une chambre réglée thermostatiquement avec une précision de ± 0,15°. Tout ceci garantit la marche stable du calorimètre.

La sensibilité thermométrique de ce modèle de calorimètre est de 3.10^{-5}°, la sensibilité calorimétrique de 2.10^{-3} cal, ce qui pour une quantité habituelle d'adsorbant de 10 g correspond à 2.10^{-4} cal par gramme d'adsorbant. Le calibrage du calorimètre est obtenu par le réchauffeur à l'aide d'un système de compensation.

Dispositif d'adsorption avec microburette capillaire. — Pour la mesure de la chaleur différentielle d'adsorption, il faut mesurer avec grande précision les petites valeurs de l'accroissement d'adsorption Δa. Ce qui est le plus commode et le plus précis pour cette étude avec les vapeurs, c'est la méthode volumétrique liquide avec microburette capillaire qui a été appliquée dans les études précédentes [5, 6, 3]. Le dispositif d'adsorption consiste en une gaîne contenant l'adsorbant, un manomètre en forme d'U, une jauge de Mac-Leod, un réservoir de mercure de capacité connue pour le calibrage des volumes, deux microburettes capillaires, une ampoule avec l'adsorbat et des vannes de fermeture à mercure avec des soupapes polies.

Les microburettes sont constituées de capillaires cylindriques calibrés de 1,5 et 2,5 mm de diamètre. Le liquide de l'ampoule est transféré dans les burettes capillaires. On approche ensuite sous ces burettes l'enveloppe transparente à travers laquelle on fait circuler l'eau provenant de l'ultra-thermostat (± 0,02°). L'observation du niveau du ménisque du liquide dans le capillaire se fait à l'aide d'un cathétomètre. Ceci permet une sensibilité de 2.10^{-6} g d'adsorbat par g d'adsorbant (2γ/g).

Adsorption des vapeurs d'hexane (7).

Chaleur d'adsorption, influence de la graphitisation. — La figure 3 montre la façon dont la chaleur différentielle d'adsorption Q_a des vapeurs de *n*-hexane

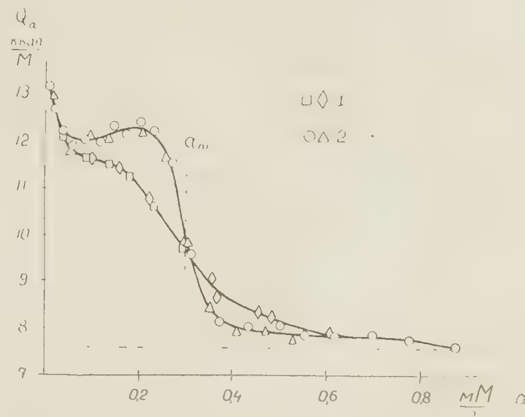


Fig. 3. — Relation entre la chaleur différentielle d'adsorption des vapeurs *n*-hexane et la quantité adsorbée sur les noirs de fumée d'origine (1) et graphité (2) « sphéron-6 » à 20°. Pointillés horizontaux, chaleur de condensation de l'hexane. Valeur a_m, capacité de la monocouche. Les différents points correspondent à différentes séries de mesures. Points noirs-désorption.

dépend de la quantité adsorbée *a* (m-mole/g) sur les échantillons de noir de fumée d'origine et de noir de fumée graphité.

Le caractère de cette relation est différent pour les deux échantillons. Dans le cas du noir de fumée d'origine, on observe une chute continue de la chaleur d'adsorption.

Dans le cas de l'échantillon graphité, au début la chaleur d'adsorption tombe seulement pendant le remplissage des premiers 15-20 % de surface, mais pendant l'adsorption ultérieure elle croît lentement, passe par un maximum et tombe à nouveau brusquement. Cette différence mentionnée aussi dans le comportement des chaleurs d'adsorption des vapeurs d'azote et d'argon [8, 9], est liée à l'hétérogénéité de la structure géométrique et chimique de la surface de l'échantillon d'origine qui provoque un abaissement continu de la chaleur d'adsorption de l'hexane lors du remplissage de la surface.

Un traitement thermique à 1 700° provoque un

agrandissement des cristallites composant les particules de noir de fumée. Par suite la rugosité de la surface disparaît et donc la grandeur de la surface diminue légèrement ([10]). En plus de la disparition de l'hétérogénéité cristallographique au cours du traitement thermique, les oxydes superficiels s'éliminent et la surface devient également beaucoup plus homogène du point de vue chimique.

Isotherme absolue d'adsorption. — On a représenté sur la figure 4 l'isotherme absolue (calcul pour l'unité

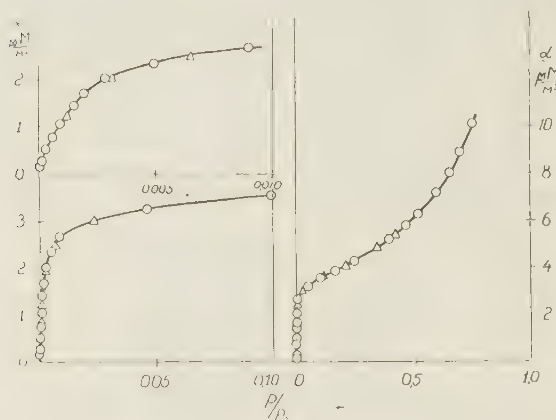
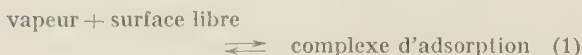


Fig. 4. — Isotherme absolue d'adsorption des vapeurs de N-hexane sur le noir de fumée graphité (calcul sur 1 m² de surface).

de surface) d'adsorption des vapeurs d'hexane sur un échantillon graphité dans trois échelles différentes selon l'axe des pressions relatives p/p_s. L'isotherme présente la forme d'un S. Son étude théorique aboutit à des résultats qui correspondent à l'hypothèse faite au sujet de l'homogénéité de surface.

A la formation réversible d'un complexe d'adsorption :


vapeur + surface libre ⇄ complexe d'adsorption (1)

correspond la constante d'équilibre (II) :

$$K_1 = \frac{\theta}{p/p_s\theta_0} = \frac{\theta}{p/p_s(1-\theta)} \qquad (1)$$

où θ_0 est la portion de surface libre, θ le degré de remplissage ($\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{\alpha}{\alpha_m}$, si a est la valeur de l'adsorption sur 1 g d'adsorbant, a_m la capacité de la monocouche et $\alpha = \frac{a}{s}$, valeur absolue de l'adsorption). La valeur de K_1 dans (I) est constante pour le grand intervalle θ et (p/p_s aussi), si le coefficient d'activité de l'adsorption est égal à 1, c'est-à-dire si on peut négliger dans cet intervalle θ l'hétérogénéité de la surface et la réaction des molécules d'adsorbat entre elles.

De l'équation (I) on tire l'équation bien connue de LANGMUIR pour l'isotherme d'adsorption à partir de gaz raréfiés et de vapeurs :

$$\theta = \frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{K_1 p/p_s}{1 + K_1 p/p_s} \qquad (1')$$

Cette adsorption monomoléculaire constitue un cas particulier de l'adsorption polymoléculaire, pour laquelle on a pris en considération la série d'équilibres (de réactions parallèles) :


vapeur + surface libre ⇄ 1re couche
vapeur + 1re couche ⇄ 2e couche
vapeur + 2e couche ⇄ 3e couche, etc. (II)

avec les constantes

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p/p_s\theta_0}\,; \quad K_2 = \frac{\theta_2}{p/p_s\theta_1}\,; \quad K_3 = \frac{\theta_3}{p/p_s\theta_2}\,; \ldots \qquad (2)$$

L'hypothèse $K_2 = K_3 = \ldots = K_L$ a permis de tirer l'équation simple bien connue de B. E. T. :

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{Cp/p_s}{(1 - p/p_s)\,[1 + (C - 1)p/p_s]} \qquad (3)$$

où la constante $C = \frac{K_1}{K_L}$. Cette hypothèse limite les possibilités d'application de l'équation 3 à un domaine limité p/p_s, puisque dans le domaine des plus grands p/p_s, de faibles différences dans les quantités K_2, K_3, etc., jouent déjà un rôle déterminant. La différence dans l'adsorption à la surface des couches plus épaisses est prise en considération dans l'équation semi-empirique de HALSEY ([12]). Dans cette équation on admet la loi progressive de la diminution du potentiel d'adsorption de POLIANY avec la distance à la surface, que l'on détermine approximativement pour l'adsorption polymoléculaire :

$$-RT\ln p/p_s = \frac{m}{\alpha^n} \qquad (4)$$

L'isotherme absolue d'adsorption des vapeurs d'hexane sur le noir de fumée graphité est représentée sur la figure 5 dans les coordonnées de ces équations (1), (2) et (4). L'équation de LANGMUIR (I, I') s'applique bien jusqu'à $p/p_s = 0{,}03$ (jusqu'à $\theta \approx 0{,}95$) ; l'équation de B. E. T. (3) jusqu'à $p/p_s = 0{,}35$ (jusqu'à $\theta \approx 1{,}5$) ; et l'équation (4) dans l'intervalle de 0,35 à 0,75 (jusqu'à $\theta \approx 3{,}1$, au delà l'isotherme n'a pas été représentée). Donc dans tout le domaine étudié l'isotherme est décrite par ces trois équations.

On tire du graphique de l'équation de LANGMUIR la constante d'équilibre $K_1 = 530$ et la capacité de la monocouche $\alpha_m = 3{,}24$ μ-mole/m², et du gra-

phique de l'équation de B. E. T. $\alpha_m = 3{,}21$ μ-mole/m². La coïncidence des valeurs α_m correspond au fait que, pour les substances fortement adsorbantes (grandes valeurs de K_1 et C) l'équation de B. E. T. dans le domaine des faibles p/p_s revient à l'équation de LANGMUIR (*).

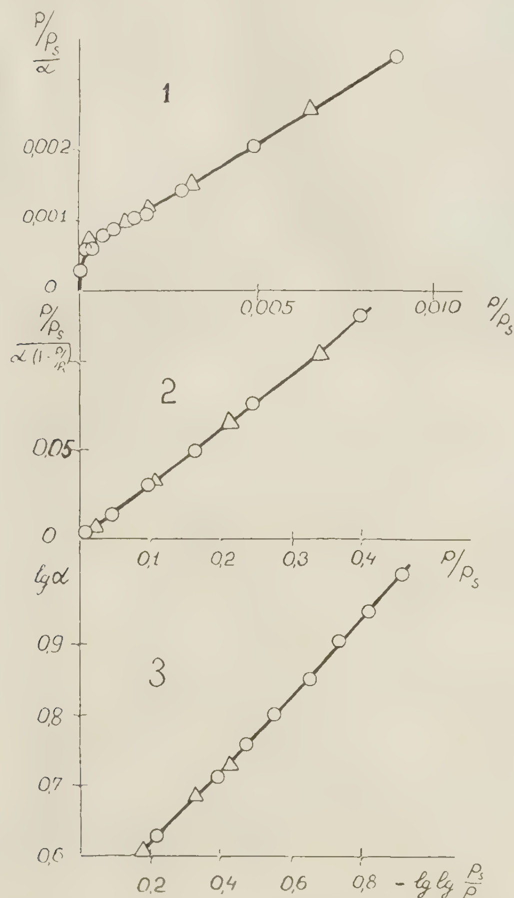


Fig. 5. — Isotherme absolue d'adsorption des vapeurs de *n*-hexane sur le noir de fumée graphité dans les coordonnées de LANGMUIR (1), BRUNAUER, EMMET et TELLER (2) et d'HALSEY (3).

La quantité $\alpha_m = 3{,}22$ μ-mole/m² permet de déterminer le degré de remplissage de la surface θ et la grandeur de la surface occupée par la molécule d'hexane dans la monocouche compacte à la surface du graphite $\omega = \dfrac{1}{\alpha_m} = 51{,}5$ Å². Cette valeur renseigne sur l'orientation plane des molécules d'hexane à la surface de graphite. La grandeur ω_0 dépend de l'énergie d'adsorption des hydrocarbures, c'est-à-dire de la nature de l'adsorbant (6).

Le graphique de l'équation (4) donne la constante $n \approx 2$. Ainsi, l'équation (4) dans le cas donné coïncide avec l'équation de HARKINS et JURA [13].

Relation entre la chaleur d'adsorption et le remplissage de la surface. — La faible diminution initiale de la chaleur différentielle d'adsorption sur le noir de fumée graphité (courbe 2 de la figure 3) s'explique par l'hétérogénéité cristallographique restante. De plus la chaleur d'adsorption ne varie que très lentement, augmentant légèrement peu à peu, à mesure que se remplit la surface homogène de l'échantillon graphité. Ceci est lié à l'accroissement de l'attraction réciproque entre les molécules adsorbées d'hexane au fur et à mesure que θ croît.

La chaleur d'adsorption atteint une importance maximum au voisinage de l'achèvement du remplissage de la couche monomoléculaire (*).

Le passage à l'adsorption principale dans la deuxième couche est lié au fort abaissement de chaleur d'adsorption qui n'excède ici que légèrement la chaleur de condensation L de l'hexane.

De cette courbe on peut tirer la chaleur d'adsorption des molécules d'hexane sur une surface homogène de graphite Q_0 par extrapolation pour $\alpha = 0$ de la partie de la courbe $Q_a(\alpha)$ qui monte lentement. Cette valeur est de 11,8 kcal/mole. L'augmentation de la chaleur d'adsorption au moment du remplissage de la monocouche d'hexane passe par un maximum qui n'est que de 4 % de Q_0. Ceci explique aussi que l'équation de LANGMUIR s'applique bien dans ce domaine et permet de conclure à l'insignifiance relative de la réaction entre les molécules de l'adsorbat par rapport à leur réaction avec l'adsorbant.

Travail et entropie d'adsorption. — Les mesures des chaleurs différentielles d'adsorption ont permis de calculer les fonctions thermodynamiques caractérisant le transfert d'hexane du liquide sur la couche adsorbante et son état dans cette couche [18, 19]. La variation de l'énergie libre lors du passage d'une mole d'adsorbat du liquide libre dans la couche adsorbante (énergie différentielle d'adsorption) a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'après la formule :

$$\frac{\delta \Delta \mathcal{F}}{\delta a} = -\mathcal{A}_a = RT ln^{p}/p_s \qquad (5)$$

(*) La détermination de la constante C de l'équation de B. E. T. pour les vapeurs fortement absorbantes (grands C) ne peut se faire avec la précision nécessaire par suite de la faible valeur du segment découpé sur l'axe des ordonnées (voir le graphique du milieu de la figure 4). Pourtant ceci n'influe pas sur la précision de la détermination de la constante αm.

(*) Les maxima dans la région de l'achèvement du remplissage de la monocouche dans le cas de l'adsorption sur une surface homogène ont été indiqués théoriquement par ORR [14] ; ils ont été aussi trouvés par des mesures calorimétriques immédiates dans les études [8, 9, 15], et également par calculs des chaleurs d'adsorption à partir des isostères [voir par exemple [16] et [17]].

La variation correspondante de l'énergie interne totale s'exprime par la valeur de la chaleur différentielle propre d'adsorption

$$\frac{\delta \Delta U}{\delta a} = -(Q_a - L) \qquad (6)$$

et la variation correspondante de l'entropie d'adsorption :

$$\frac{\delta \Delta S}{\delta a} = \frac{1}{T}\left[\frac{\delta \Delta U}{\delta a} - \frac{\delta \Delta F}{\delta a}\right] \qquad (7)$$

La figure 6 représente les courbes de ces trois fonctions thermodynamiques en fonction de α pour l'échantillon de noir de fumée graphité. La figure

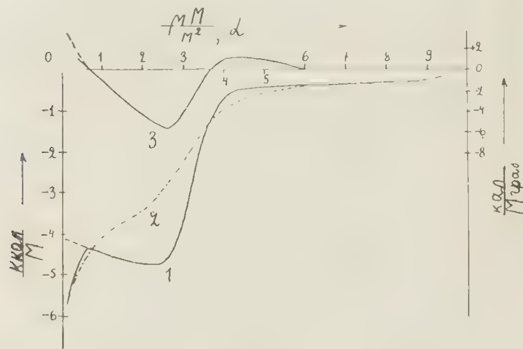


Fig. 6. — Relation liant la variation des fonctions thermodynamiques lors de l'adsorption des vapeurs d'hexane sur le noir de fumée graphité et la quantité absolue adsorbée. Courbes 1 et 2 : $\frac{\delta \Delta U}{\delta \alpha}$ et $\frac{\delta \Delta F}{\delta \alpha}$ (échelle de gauche), courbe 3 : $\frac{\delta \Delta S}{\delta \alpha}$ (échelle de droite).

montre qu'à mesure que croît l'adsorption, l'état de l'hexane adsorbé se rapproche de son état dans le liquide libre. Nous avons déjà considéré la variation de l'énergie interne (courbe 2 de la figure 3). L'énergie libre d'adsorption varie dans le même sens lorsque α croît.

La courbe de la variation de l'entropie du passage de la mole d'adsorbat du liquide dans la couche d'adsorption a une forme compliquée. Pour de faibles remplissages de la surface, la mobilité des molécules adsorbées semble surpasser leur mobilité dans le liquide. A mesure du remplissage de la monocouche, l'entropie de l'adsorbat diminue considérablement, ce qui correspond à la diminution de la mobilité des molécules d'hexane dans la couche d'adsorption. Au voisinage de l'achèvement du remplissage de la monocouche, on observe un minimum de l'entropie (*). Au moment du passage vers la deuxième couche, l'entropie augmente de nouveau brusquement et passe par un maximum en changeant de signe, c'est-à-dire que la mobilité des molécules d'hexane adsorbées sur la première couche déjà remplie surpasse leur mobilité dans le liquide. Dans son état ultérieur dans la couche d'adsorption, l'hexane se rapproche de son état dans le liquide. Pour une surface idéalement homogène, on peut prévoir que l'on obtiendra, au fur et à mesure du remplissage de la première couche, de la deuxième et des couches suivantes, des répétitions des ondes allant en s'amortissant sur la courbe de l'entropie en fonction de α.

La variation molaire moyenne de l'entropie au moment de l'adsorption de la première couche d'hexane est d'environ — 2,5 cal/mole/degré. Il semble que cette diminution soit liée à l'augmentation des difficultés rencontrées par les molécules d'hexane pour leur mouvement de progression et leur mouvement giratoire lorsqu'elles passent du liquide libre à l'état d'adsorption.

Valeurs standards de l'énergie libre, de l'énergie totale et de l'entropie d'adsorption. — Pour pouvoir comparer avec les autres adsorbats, il est utile de donner les valeurs thermodynamiques pour un remplissage déterminé, en choisissant des état standards.

En se servant du procédé habituel de la thermodynamique chimique conformément à l'équation d'équilibre d'adsorption dans les régions monomoléculaires (I), il est rationnel de choisir comme état standard de vapeur une vapeur saturée, c'est-à-dire $p/p_s = 1$, et comme état standard de complexe d'adsorption et de surface libre de prendre $\theta = \theta_0 = 0{,}5$, c'est-à-dire $\frac{\theta}{\theta - 1} = 1$ [11, 20]. Dans ce cas l'énergie libre standard est :

$$\frac{\delta \Delta F}{\delta \alpha} = \Delta F^0 = -RT\ln K_1 = RT\ln(p/p_s)_{\theta=0,5} \qquad (8)$$

et

$$K_1 = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta U^0}{RT}} = g e^{-\frac{\Delta U^0}{RT}} \qquad (9)$$

où ΔS^0 est l'entropie différentielle standard d'adsorption, et ΔU^0 la variation standard de l'énergie totale, c'est-à-dire la chaleur d'adsorption propre ($-\Delta U^0 = Q^0_a - L$) également pour $\theta = 0{,}5$.

Comme dans les autres cas d'équilibre, la constante d'équilibre d'adsorption est liée exponentiellement non seulement à la chaleur, ce qui ressort habituellement des études sur l'adsorption, mais aussi à l'entropie ΔS^0. Il est nécessaire de tenir compte du terme d'entropie ou terme pré-exponentiel $g = e^{\frac{S^0}{R}}$, en comparant les isothermes de chaleur d'adsorption $Q_a(\theta)$ avec les isothermes de l'adsorption même $\theta(p/p_s)$. Dans le cas qui nous occupe $\Delta F^0 = -3{,}65$

(*) On a observé dans l'étude [20] un aspect analogue de la courbe d'entropie pour le système « graphon-azote ».

kcal/mole, $Q^o_a = 12{,}1$ kcal/mole, $L = 7{,}6$ kcal/mole, $\Delta U^o = -4{,}5$ kcal/mole et $\Delta S^o = -2{,}90$ cal/mole degré.

Il serait important aussi de comparer ces valeurs pour les autres alkanes. Des données des études [22, 23] GRAHAM (II) a trouvé pour l'heptane pour $\theta = 0{,}5$ $K_1 = 1\,050$ et $\Delta\mathfrak{F}^o = -4{,}15$ kcal/mole. Il en résulte que l'accroissement de l'énergie standard d'adsorption sur un groupe CH_2 est environ de 0,50 kcal/mole. Les résultats de l'étude (24) permettent d'estimer Q^o_a pour le butène-1 sur le graphon égal approximativement à 8,45 kcal/mole et ΔU^o à $-2{,}95$ kcal/mole. Comme la chaleur d'adsorption du butène-1 sur le noir de fumée est voisine de la chaleur d'adsorption du n-butane [25], on peut aussi approximativement prendre cette même valeur pour le n-butane. La comparaison avec la quantité Q^o_a que nous avons obtenue pour l'hexane permet d'évaluer l'incrément de chaleur d'adsorption du groupe CH_2 à 1,8 kcal/mole, Pour préciser la relation qui lie l'énergie standard, la chaleur et l'entropie standards au nombre d'atomes de carbone dans la molécule des N-alcanes, il est nécessaire d'avoir d'autres mesures exactes (*).

La relation qui lie à la température la constante d'équilibre d'adsorption K_1 pour le système hexane-graphite s'exprime approximativement (c'est-à-dire sans tenir compte de l'influence de la température sur ΔS^o et sur $-\Delta U^o = Q^o_a - L$ (19) par la formule :

$$\log K_1 = \frac{\Delta s^o}{2{,}3R} + \frac{Q^o_a - L}{2{,}3R} \cdot \frac{1}{T} = \frac{1008}{T} - 0{,}715 \quad (10)$$

Les deux équations (1′) et (10) ensemble donnent dans la région monomoléculaire la relation qui lie θ aussi bien à p/p_s qu'à T (**).

Tout ce que nous venons d'exposer montre que les mesures des chaleurs différentielles d'adsorption permettent de définir en détail la réaction de la substance adsorbée avec l'adsorbant, ainsi que son état dans la couche d'adsorption.

Travail, chaleur et entropie de mouillage. — La relation qui existe entre l'énergie libre différentielle (travail) d'adsorption des vapeurs d'hexane et α (fig. 6) permet de déterminer la valeur absolue du travail de mouillage du noir de fumée graphité par de l'hexane liquide d'après l'équation donnée dans l'étude (19) :

$$\mathcal{A}^l = -\Delta\mathcal{F}^l = -\int_0^{\alpha_s} RT \ln p/p_s \, d\alpha + \sigma \quad (11)$$

où σ est la tension superficielle de l'hexane qui à 20° est égale à 18,41 erg/cm² [27]. L'intégration graphique de la courbe de la figure 6 donne pour le travail de mouillage 82 erg/cm².

La relation qui lie la chaleur différentielle d'adsorption et α permet de plus de calculer la valeur absolue de la chaleur de mouillage du noir de fumée graphité par l'hexane, d'après l'équation (19) :

$$Q^l = -\Delta u^l = \int_0^{\alpha_s} (Q_a - L)\, d\alpha + \varepsilon \quad (12)$$

où ε est l'énergie superficielle totale de l'hexane qui est égale d'après [27] à 49,01 erg/cm². Il en résulte que $Q^l = 123$ erg/cm². Cette valeur est voisine de la valeur mesurée pour la chaleur de mouillage du graphite par l'hexane, qui est égale à 118 erg/cm² [28]. Dans l'étude [29] on a obtenu pour la chaleur de mouillage du noir de fumée « graphon » par l'hexane une valeur légèrement plus faible (103 erg/cm²).

Le travail de mouillage à 20° est de 66,5 % de la chaleur de mouillage et décroît probablement approximativement de façon linéaire [30] lorsque la température croît. L'entropie de mouillage est $-0{,}14$ erg/cm².degré.

Adsorption des vapeurs de benzène (30)

Isotherme et chaleur d'adsorption. — La figure 7 représente l'isotherme absolue d'adsorption des

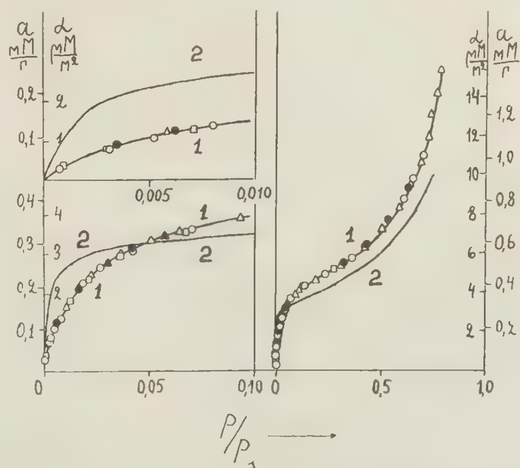


Fig. 7. — Isothermes d'adsorption des vapeurs de benzène (1) et de n-hexane (2) sur le noir de fumée graphité « sphéron-6 » à 20°. Points noirs-désorption.

(*) Dans l'étude [26] on a effectué la comparaison des chaleurs d'adsorption des N-alcanes pour $\theta = 0{,}05$ pour le noir de fumée non graphité et on a obtenu une relation voisine d'une relation linéaire. Pourtant, comme on le voit sur la figure 3, sur le noir de fumée non graphité l'allure de la courbe de chaleur d'adsorption ne donne pas une idée de la courbe d'énergie de réaction des molécules d'alcanes avec une surface homogène de graphite. C'est pourquoi on ne peut pas se servir de ces résultats pour le calcul de l'incrément correspondant ΔQ^o_a sur le groupe CH_2.

(**) Pour le calcul de la valeur absolue de l'adsorption α il faut tenir compte de la relation qui lie la quantité αm à T. Cependant cette valeur diminue légèrement lorsque T croît.

vapeurs de benzène sur le noir de fumée graphité (courbes avec des points).

La figure 8 représente la relation qui lie la chaleur différentielle d'adsorption Q_a pour les vapeurs de benzène et la quantité adsorbée a et α (courbe avec

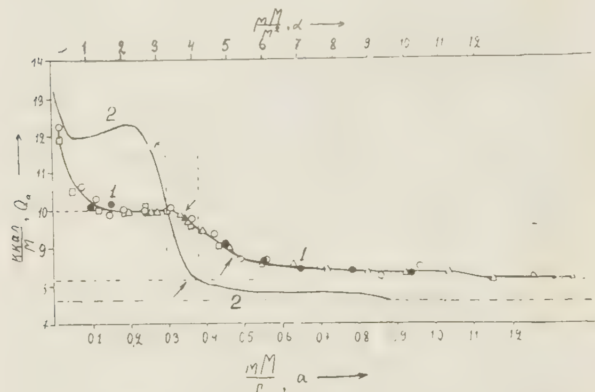


Fig. 8. — Relation entre la chaleur différentielle d'adsorption des vapeurs de benzène (1) et de n-hexane (2) et la quantité adsorbée sur le noir de fumée graphité. Les pointillés verticaux indiquent le remplissage des couches monomoléculaires. Les pointillés horizontaux indiquent les valeurs des chaleurs de condensation des vapeurs de benzène et d'hexane.

des points). Les pointillés verticaux indiquent le remplissage de la surface de la couche monomoléculaire compacte. On voit sur la figure 8 que lors du remplissage des premiers 25 % de surface, la chaleur d'adsorption du benzène décroît brusquement et qu'elle reste constante pendant le remplissage des 50 % suivants. Lorsqu'on passe à l'adsorption de la deuxième couche, la chaleur d'adsorption décroît rapidement. Elle n'atteint pas alors le niveau de la chaleur de condensation L (pointillés horizontaux) et la chaleur propre d'adsorption $Q_a - L$ pour la deuxième couche des molécules de benzène est encore environ de 0,5 kcal/mole. Lors de l'adsorption de la troisième couche de molécules de benzène, il se produit une diminution ultérieure lente de la chaleur d'adsorption jusqu'à des valeurs voisines de la chaleur de condensation du benzène.

Pour pouvoir comparer les propriétés adsorbantes du benzène et de l'hexane sur le noir de fumée graphité, on a réduit sur les figures 7 et 8 les isothermes d'adsorption et les chaleurs d'adsorption du n-hexane sur ce même noir de fumée (voir fig. 3 et 4). Elles sont représentées ici par des lignes ininterrompues sans points.

On voit sur la figure 7 que, pour de faibles pressions relatives, l'isotherme d'adsorption de l'hexane se trouve considérablement plus haut que l'isotherme d'adsorption du benzène. Au voisinage de $p/p_s = 0{,}05$, les isothermes se coupent et l'adsorption du benzène devient plus grande que l'adsorption de l'hexane. Il faut chercher la raison de cette brusque différence dans le pouvoir d'adsorption du benzène et de l'hexane dans la partie initiale, en comparant les chaleurs d'adsorption. On voit sur la figure 8 que dans la partie moyenne du remplissage de la monocouche caractérisant la partie homogène de la surface, la chaleur d'adsorption de l'hexane est 2,1 kcal/mole plus élevée que la chaleur d'adsorption du benzène. La quantité Q^o_a pour le n-hexane est 12,1 kcal-mole et pour le benzène 10,0 kcal/mole. Les chaleurs propres d'adsorption se différentient encore plus, presque deux fois et demi plus.

L'intersection des isothermes d'adsortpion dans la région de l'achèvement de la couche monomoléculaire au-dessus de $p/p_s = 0{,}05$ s'explique par le fait que la surface ω_0 occupée par la molécule dans la monocouche compacte est pour le benzène plus petite que pour l'hexane. Dans la région de l'adsorption polymoléculaire, les isothermes se ressemblent et le rapport des valeurs de l'adsorption des deux substances est voisin du rapport des quantités ω_0 pour ces hydrocarbures.

Equations de l'isotherme absolue d'adsorption. — La figure 9 représente l'isotherme absolue d'adsorption des vapeurs de benzène sur le noir de fumée

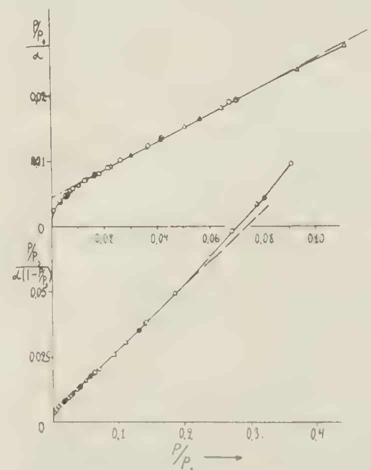


Fig. 9. — Isotherme absolue d'adsorption des vapeurs de benzène sur le noir de fumée graphité « sphéron-6 » dans les coordonnées de l'équation de Langmuir (en haut) et de l'équation de B. E. T. (en bas).

graphité dans les coordonnées de la forme linéaire de l'équation de Langmuir et de l'équation de B. E. T. (*).

L'équation de Langmuir s'applique dans l'intervalle p/p_s allant de 0,01 à 0,06, ce qui correspond à

(*) L'équation de Halsey s'est révélée inapplicable dans ce cas.

une variation de la valeur α de 1,4 à 3,5 μ — mole/m². Dans cet intervalle de valeurs α, la chaleur d'adsorption reste constante. On tire du graphique de l'équation de LANGMUIR les constantes $K_1 = 51$ et $\alpha_m = 4{,}60$ μ — mole/m². L'équation de B. E. T. s'applique dans l'intervalle de p/p_s allant de 0,01 à 0,20 ; dans cet intervalle α varie de 1,4 à 4,5 μ — mole/m² ; ses constantes sont $C = 56$ et $\alpha_m = 4{,}12$ μ — mole/m². Les constantes K_1 et C et les constantes α_m déterminées à partir des deux équations sont assez voisines. La différence est de l'ordre de 10 %.

En comparant la figure 9 avec la figure 5 correspondante pour l'hexane, on voit que dans le cas du benzène les deux équations s'appliquent dans un intervalle beaucoup plus limité. Les molécules de benzène, grâce à leur grande compacité sont plus sensibles à l'hétérogénéité de surface restante, ce qui rétrécit l'intervalle dans lequel peuvent s'appliquer les équations théoriques dans la région des faibles p/p_s. L'intervalle des pressions relatives élevées, dans lequel s'applique l'équation de B. E. T., se rétrécit parce que la quantité Q_a — L pour la première couche de molécules de benzène est considérablement plus petite que pour l'hexane et parce qu'en outre Q_a — L pour la deuxième couche a une valeur considérablement plus grande en pourcentage par rapport à la chaleur d'adsorption de la première couche. Donc, dans le cas du benzène, la condition de l'équation de B. E. T. au sujet de l'égalité de la chaleur d'adsorption de la deuxième couche et de la couche suivante avec la chaleur de condensation L s'applique beaucoup plus mal.

En vertu de l'équation de B. E. T. la grandeur de la surface occupée par la molécule de benzène dans la monocouche compacte sur le noir de fumée graphité est $\omega_0 = 40{,}3$ Å². Cette valeur concorde bien avec la valeur indiquée dans l'étude [32] pour l'adsorption des vapeurs de benzène sur le noir de fumée « graphon », valeur qui est 41 Å². Donc les molécules de benzène dans la couche d'adsorption sont orientées parallèlement à la surface du noir de fumée.

La surface ω_s pour la molécule de benzène adsorbée sur le noir de fumée non graphité a été déterminée dans les études [33] $\omega = 46{,}5$ Å² et [34] $\omega = 44{,}5$ Å². Pour notre échantillon d'origine (oxydé) $C = 35$ et $\omega_0 = 44{,}0$ Å². Des valeurs ω_0 indiquées pour les différents échantillons de noir de fumée, on voit que, lorsqu'on passe du noir de fumée non graphité au noir de fumée graphité, il en résulte, en accord avec l'accroissement de la constante d'énergie, une diminution de la place occupée par une molécule, c'est-à-dire que la quantité ω_0 se présente comme une fonction de l'énergie d'adsorption [35, 6].

Energie, chaleur et entropie d'absorption. — Les variations des fonctions thermodynamiques ont été calculées pour le système noir de fumée graphité-benzène ainsi que pour l'hexane ; les résultats sont donnés sur la figure 10. Les courbes d'entropie ont

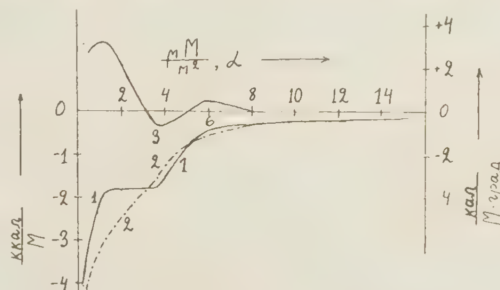


Fig. 10. — Relation entre la variation des fonctions thermodynamiques lors de l'adsorption des vapeurs de benzène sur le noir de fumée graphité et la valeur absolue de l'adsorption. Courbes 1 et 2 : $\frac{\partial \Delta U}{\partial \alpha}$ et $\frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha}$ (échelle de gauche). Courbe 3 : $\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha}$ (échelle de droite).

une allure identique, cependant la courbe pour le benzène est nettement déplacée du côté positif par rapport à la courbe pour le *n*-hexane. Ceci indique une plus grande mobilité des molécules de benzène dans la couche adsorbante en accord avec la valeur plus faible de sa chaleur d'adsorption. La variation molaire moyenne de l'entropie lors de l'adsorption de la première couche est pour l'hexane d'environ — 2,5 cal/mole.degré et pour le benzène + 1,6 cal/mole.degré, c'est-à-dire qu'elle est plus grande de 4,1 unités d'entropie.

Valeurs standards de l'énergie libre, de l'énergie totale et de l'entropie d'adsorption. — Pour le système benzène-noir de fumée graphité

$$Q^0_a = 10{,}0 \text{ kcal/mole};$$
$$\Delta \mathfrak{U}^0 a = -(Q^0_a - L) = 1{,}85 \text{ kcal/mole};$$
$$\Delta \mathfrak{F}^0 = -2{,}40 \text{ kcal/mole};$$
$$\Delta S^0 = +1{,}9 \text{ cal/mole. degré}.$$

Travail, chaleur et entropie de mouillage. — L'intégration graphique (fig. 10) donne pour le travail de mouillage du graphite par le benzène 86 erg/cm² et pour la chaleur de mouillage 118 erg/cm². Cette valeur concorde bien avec les chaleurs de mouillage mesurées pour deux graphites différents : 114 erg/cm² et 117 erg/cm² [28]. Le travail de mouillage à 20° est 73 % de la chaleur de mouillage. L'entropie de mouillage est égale à — 0,109 erg/cm².degré.

Nous avons également mesuré la chaleur différentielle d'adsorption des vapeurs de benzène sur l'échantillon d'origine de noir de fumée oxydé [31]. Comme pour l'hexane, elle décroît de façon régulière à mesure qu'augmente le remplissage de la surface.

L'intégration donne pour la chaleur de mouillage de ce noir de fumée 125 erg/cm². Il en résulte que, quoique l'allure des courbes des chaleurs différentielles d'adsorption pour les noirs de fumée graphité et non graphité soit tout à fait différente, la diversité de ces échantillons n'influe pas dans ce cas sur le résultat de l'intégration.

Calcul théorique de l'énergie d'adsorption des hydrocarbures sur le graphite et sa comparaison avec la chaleur d'adsorption.

Méthode de calcul de l'énergie d'adsorption des molécules complexes. — Le calcul exact de l'énergie d'adsorption offre de très grandes difficultés de principe. Des calculs approximatifs ont déjà été effectués, mais uniquement pour les molécules simples ([14, 36]). L'adsorption des hydrocarbures sur le graphite ne se présente que comme des interactions de Van der Waals et notamment comme des forces « dispersives » d'attraction. Le potentiel de réaction dispersive de deux particules se trouvant à la distance r l'une de l'autre est :

$$\varphi_{D} = -\frac{C}{r^6} \qquad (13)$$

On peut calculer la constante de la réaction dispersive C d'après London ([37]) :

$$C = K\alpha_1\alpha_2 \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \qquad (14)$$

(α_1 et α_2 sont les polarisabilités des atomes ou des molécules réagissant ; J_1 et J_2 leurs potentiels d'ionisation ; K un coefficient numérique), ou d'après Kirkwood ([38])

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{\frac{\alpha_1}{\chi_1} + \frac{\alpha_2}{\chi_2}} \qquad (15)$$

où m est la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, χ_1 et χ_2 les susceptibilités magnétiques des atomes ou molécules réagissant. Les deux expressions pour la constante C sont liées à toute une série d'hypothèses. La formule (14) est liée à l'analyse simplifiée du mouvement de tous les électrons des atomes ou molécules réagissant en remplaçant tous les termes par une fréquence caractéristique et en substituant à cette dernière le premier potentiel d'ionisation. La formule (15) est déduite, de façon plus rigoureuse, pour les atomes ayant beaucoup d'électrons et possédant une symétrie sphérique, par la méthode des perturbations, mais, ainsi que le souligne Kirkwood ([38]), elle est approximative.

La formule ([13]) décrit la réaction de deux particules dont on peut négliger la grandeur par rapport à la distance qui les sépare, c'est-à-dire la réaction de « centres ponctuels ». Pour pouvoir appliquer ces formules dans le cas de la réaction d'une particule avec un ensemble de particules, ce qui se produit dans l'adsorption des molécules isolées à la surface de l'adsorbant, il faut tenir compte de la réaction avec tous les atomes d'adsorbant. London ([37]) a admis que la substance de l'adsorbant était répartie de façon discontinue, il a effectué l'intégration et a obtenu la formule :

$$\Phi_{D} = -\frac{\pi\nu}{6r_0^3} C \qquad (16)$$

où γ est le nombre d'atomes de carbone dans un cm³ de graphite et r_0 la distance à l'équilibre entre les particules réagissant. Barrer a effectué la somme de façon plus exacte ([36]). Il a calculé l'énergie d'adsorption de H_2, N_2 et Ar sur une surface de graphite de base (en la considérant comme covalente) à l'aide d'une formule qui tient également compte du potentiel de répulsion donnée par Lennard-Jones ([39]) :

$$\Phi = -C\Sigma\left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}}\right) \qquad (17)$$

Barrer a assimilé la distance à l'équilibre de la molécule d'adsorbat à la surface, à la somme de la moitié de la distance inter-plan du réseau de graphité (1,7 Å) et du rayon de la molécule d'adsorbat. Barrer a admis des valeurs identiques $r_0 = 3{,}7$ Å pour les trois molécules H_2, N_2 et Ar et il a effectué la somme pour les 100 atomes de carbone du premier plan de base les plus proches de la molécule adsorbée. Barrer a calculé la valeur $\sum\left(\frac{1}{r_6} - \frac{r^6_0}{2\,r^{12}}\right)$ pour trois positions différentes de la molécule d'adsorbat au-dessus du réseau du graphite : au-dessous du centre de l'hexagone formé par les atomes de carbone de la surface, au-dessus d'un atome de carbone et au-dessus du milieu de l'intervalle entre les atomes adjacents de carbone. Ces valeurs ne s'écartent pas de plus de 10 % de la moyenne.

Les valeurs de l'énergie d'adsorption calculées de cette façon ont été trouvées égales à 2,3 kcal/mole pour l'argon, 2,4 kcal/mole pour l'azote et 1,0 kcal/mole pour l'hydrogène et sont voisines des chaleurs d'adsorption obtenues à partir des isostères. Les calculs de l'énergie d'adsorption de l'argon sur le graphite ont été refaits dans l'étude ([16]) avec une autre valeur de la constante de répulsion et on a obtenu des valeurs qui dépendaient également peu de la position de la molécule mais qui étaient un peu plus faibles (en moyenne 1,74 kcal/mole). La chaleur d'adsorption de l'argon sur le graphite, calculée à partir des isostères dans l'étude ([16]), était de 2,5 kcal/mole. Les chaleurs d'adsorption de

l'argon et de l'azote sur le noir de fumée graphité « phéron-6 » ont été mesurées calorimétriquement dans les études [8, 9] ; dans la région moyenne de remplissage elles sont de 2,7 kcal/mole pour l'argon et pour l'azote. Les calculs de BARRER concordent donc mieux avec les chaleurs d'adsorption mesurées. C'est pourquoi dans nos calculs nous avons utilisé le système de BARRER.

Nous avons de plus supposé que la surface adsorbante de noir de fumée, chauffée à 1 700° en courant d'hydrogène, était semblable au plan de base du graphite (*).

Nous avons déjà mentionné que les calculs théoriques de l'énergie d'adsorption n'étaient valables que pour les molécules les plus simples. Pour calculer l'énergie d'adsorption des molécules d'hydrocarbures à plusieurs atomes de carbone, la difficulté majeure était qu'il n'était pas possible de considérer une grande molécule complexe comme un centre ponctuel de réaction.

Un problème voisin a été résolu par MULLER [40] lorsqu'il a calculé l'énergie d'un réseau d'alkanes, en la considérant comme une réaction de dispersion des nombreuses molécules extrêmement longues d'hydrocarbures. MULLER a calculé l'énergie de réaction de chaque atome isolé de la molécule donnée avec tous les atomes des autres molécules, en plaçant « les centres de gravité électro-statiques » aux centres des atomes. Il a calculé ensuite l'énergie de réaction après avoir placé ces centres au milieu des liaisons entre atomes. Enfin il a calculé l'énergie de réaction de chaque groupe CH_2 de la molécule donnée avec tous les groupes CH_2 des autres molécules. MULLER en arriva à la conclusion que les trois modes de calcul aboutissaient à des résultats voisins.

Une telle conclusion semble parfaitement naturelle si l'on considère la propriété qu'ont la polarisabilité et la susceptibilité magnétique des N-alcanes de s'additionner selon les groupes CH_2 et CH_3, propriété qui tient compte de la longueur de leurs molécules. Donc, lorsque nous calculons l'énergie de réaction de ces molécules complexes, nous avons raison d'utiliser la formule (17) pour la réaction des centres ponctuels, puisque nous tenons compte de la complication provoquée par l'allongement de la molécule par la propriété d'addition de α_2 et χ_2 dans la constante C.

Dans le cas de l'hexane la distance à l'équilibre r_0 semble être voisine de 3,7 Å puisque la demi-épaisseur de la molécule de n'importe quel N-alcane est égale à 2,0 Å [41] et que la moitié de la distance interplan du réseau de graphite est, comme on l'a déjà indiqué, 1,7 Å. Comme cette valeur r_0 coïncide avec celle admise dans les calculs de BARRER, nous avons pu profiter des valeurs qu'il a calculées pour $\sum\left(\frac{1}{r^6} - \frac{r^6_0}{2\,r^{12}}\right)$ Ces valeurs pour les trois positions différentes indiquées plus haut du centre ponctuel au-dessus du plan de base du graphite sont respectivement :

$$3{,}15.10^{45}\ \text{cm}^{-6}\ ;\ 2{,}66.10^{45}\ \text{cm}^{-6}\ \text{et}\ 10^{45}\ \text{cm}^{-6}$$

En calculant ces valeurs, BARRER s'est borné à effectuer la somme pour 100 atomes ce carbone situés uniquement sur le plan de base extérieur du réseau de graphite. Quand nous avons refait de calcul pour la deuxième position, nous avons obtenu une valeur de la somme égale à $2{,}51.10^{45}$ cm^{-6}, ce qui ne diffère pas du calcul de BARRER de plus de 5 % (*).

Pour préciser l'influence possible du reste des atomes du réseau de graphite, nous avons ensuite effectué la somme pour les 100 atomes du volume du réseau qui étaient les plus proches (pour 75 atomes du premier plan de base et pour 25 atomes du second). Cela a donné en supplément $0{,}05.10^{45}$ cm^{-6}. Nous avons étudié la réaction du centre ponctuel avec les atomes de carbone restants par la formule intégrale (16). Nous avons donc effectué le calcul final d'après la formule

$$\Phi = -C\left[\sum\left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}}\right) + \frac{\pi\nu}{6(r'_0)^3}\right] = -Cf(r_1 r_0) \qquad (18)$$

où $r'_0 = 8{,}5$ Å — est la distance aux limites de laquelle sont situés les 100 premiers atomes de carbone ; nous avons intégré ensuite à partir de cette distance. Le dernier membre a donné ici encore $0{,}10.10^{45}$ cm^{-6}. Ceci montre que les réactions avec les atomes restants de la première couche et des couches suivantes du réseau de graphite n'augmentent pas l'énergie d'adsorption de plus de 5 %. C'est pourquoi dans nos calculs ultérieurs pour $r_0 = 3{,}7$ Å nous avons utilisé les valeurs indiquées par BARRER. Comme tous les atomes de carbone des grandes molécules d'alcanes ne peuvent pas prendre simultanément la position la plus avantageuse énergétiquement sur le plan de base du graphite, nous avons pris la valeur moyenne de ces sommes qui est égale à $2{,}86.10^{45}$ cm^{-6}.

Le calcul des constantes de réaction de dispersion des molécules d'hydrocarbures avec le graphite constitue le problème suivant.

Energie d'adsorption des N-alcanes. Hexane. — L'application de la formule de KIRKWOOD (15) pour

(*) Les résultats de l'étude [9] confirment cette hypothèse ; dans cette étude on a montré que le chauffage du noir de fumée au-dessus de 1 000°, en provoquant un accroissement considérable des cristallites du graphite, ne modifie pratiquement pas la chaleur d'adsorption de l'argon dans la région moyenne du remplissage de la monocouche.

(*) Les auteurs de l'étude [16] mentionnent qu'ils n'ont pas pu reproduire les calculs de BARRER.

le calcul de la constante de réaction dispersive C du graphite avec toute la molécule des N-alcanes aboutit à un résultat simple, puisque pour ces hydrocarbures, le rapport de la polarisabilité à la susceptibilité diamagnétique $\frac{\alpha_2}{X_2}$ est approximativement constant. C'est pourquoi la constante de l'énergie des réactions de dispersion des N-alcanes avec la surface de graphite apparaît proportionnelle à leur polarisabilité α_2 :

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\frac{\alpha_1}{\chi_1} + \frac{\alpha_2}{\chi_2}} = C'\alpha_2 = 3{,}56.10^{-22} \alpha_2 \, cm^6 \text{kcal/mole} \quad (19)$$

Conformément à ([18]) l'énergie d'adsorption Φ est également proportionnelle à α_2. Comme α_2 des N-alcanes est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone dans leur molécule n, l'énergie d'adsorption des N-alcanes sur la surface de graphite est également une fonction linéaire de n (*). En d'autres termes l'énergie d'adsorption de la molécule des N-alcanes est une fonction additive de l'énergie d'adsorption de ses éléments,

$$\Phi = a + bn \quad (20)$$

comme il est possible d'arriver à ce même résultat en prenant tout de suite la propriété qu'ont les Φ des éléments i des molécules d'hydrocarbures de s'additionner

$$\Phi = \Sigma_i \Phi_i = - \Sigma_i C_i f(r, r_{oi}) \quad (21)$$

Pour les N-alcanes on peut admettre $r_{0CH_2} = r_{0CH_3}$

$$\Phi = - f(r_1 r_0) \, [2C_{CH3} + (n-2)C_{CH2}] = - f(r_1 r_0) \, [2(C_{CH3} - C_{CH2}) + n \, C_{CH2}] \quad (22)$$

et où C_{CH_3} et C_{CH_2} sont les constantes des réactions dispersives des groupes CH_3 et CH_2, calculées d'après ([15]). Le calcul des constantes a et b d'après ([19]) pour la réaction avec toute la molécule de N-alcane ou selon ([22]) pour la réaction avec ses éléments conduit à la formule théorique

$$-\Phi = 0{,}9 + 1{,}85n \quad \text{kcal/mol} \quad (23)$$

qui permet de calculer l'énergie d'adsorption des N-alcanes (*).

L'incrément de l'énergie d'absorption sur un élément CH_2 calculé à l'aide de notre formule théorique (23) est voisin de l'incrément de chaleur d'adsorption qui a été obtenu plus haut à partir des données calorimétriques (environ 1,8 kcal/mole). Il serait important de contrôler cette relation expérimentalement de façon plus précise, après avoir mesuré les chaleurs d'adsorption sur le noir de fumée graphité pour une série de N-alcanes, en étudiant la courbe possible de température (étude de la capacité thermique (**) ; mais nous n'avons pas encore un nombre suffisant de données sûres pour ce contrôle.

Comparons maintenant la valeur théorique de l'énergie d'adsorption avec la chaleur d'adsorption pour le n-hexane. De la formule (23) pour le cas de l'adsorption de l'hexane sur le graphite, nous tirons $-\Phi = 12{,}0$ kcal/mole. Par conséquent le calcul théorique de l'énergie d'adsorption concorde avec la valeur obtenue expérimentalement pour la chaleur d'adsorption de l'hexane sur le graphite qui est $Q_0 = 11{,}8$ kcal/mole (***).

Energie d'adosrption du benzène. — On pouvait s'attendre à ce que l'adsorption du benzène exactement comme celle de l'hexane, ne se présente, que comme des réactions « dispersives ». C'est pourquoi nous avons effectué le calcul théorique exactement comme pour l'hexane selon la formule (18). La distance à l'équilibre de la molécule de benzène à la surface de graphite $r_0 = 3{,}55$ A, c'est-à-dire à la somme de la distance interplan dans le réseau de graphite 1,7 A et de la demi-épaisseur de la molécule de benzène 1,85 Å (37).

La constante de la réaction de dispersion C a été calculée d'après la formule de KIRKWOOD pour

$$\alpha_2 = 10{,}32.10^{-24} cm^3 \text{ et } \chi_2 = -92{,}0.10^{-30} cm^3$$

Pour le calcul de l'énergie de réaction du benzène, la quantité $f(r, r_0)$ (moyenne pour les diverses positions) est égale à $3{,}2.10^{45}$ cm^{-6}, ce qui est considérablement plus grand que la valeur correspondante pour l'hexane qui est égale à $2{,}86.10^{45}$ cm^{-6}. Cependant, en raison des valeurs plus faibles de la polarisabilité moyenne et de la susceptibilité diamagnétique du benzène, on a trouvé que la constante C pour

(*) Pour les membres inférieurs de la série homologue des alkanes, on peut s'attendre à ce que cette relation ne soit plus tout à fait linéaire.

(*) Le calcul de la constante C pour la molécule de N-alkane d'après la formule de LONDON ([14]) aboutit aussi à une relation linéaire entre C, et donc Φ, et n, c'est-à-dire à la propriété de pouvoir additionner pour tous les éléments, puisque le potentiel d'ionisation J_2 pour les N-alcanes dépend peu de n. Dans ce cas

$$-\Phi = 1{,}0 + 1{,}3n \quad \text{kcal/mol} \quad (24)$$

Dans ces calculs on a employé les valeurs suivantes pour les constantes : pour le graphite $\alpha_1 = 0{,}937.10^{-24}$ cm^3, $X_1 = -10{,}54.10^{-30}$ cm^3, $J_1 = 259$ kcal/mole ; pour le N-hexane $\alpha_2 = 11{,}78.10^{-24}$ cm^3, $X_2 = -123{,}8.10^{-30}$ cm^3, $J_2 = 241$ kcal/mole ; pour les éléments de la molécule de N-alkane : $\alpha_{CH_3} = 2{,}26.10^{-24}$ cm^3, $X_{CH_3} = -23{,}6.10^{-30}$ cm^3, $\alpha_{CH_2} = 1{,}83.10^{-24}$ cm^3, $X_{CH_2} = -18{,}9.10^{-30}$ cm^3.

(**) Le calcul théorique est valable pour les basses températures, mais la chaleur d'adsorption varie peu lorsque la température varie ([14], [29]).

(***) Le calcul d'après la formule (24) donne $-\Phi = 9$ kcal/mole donc, pour les hydrocarbures aussi le calcul de la constante de réaction « dispersive » C à l'aide de la formule de KIRKWOOD donne un meilleur résultat que si on utilise la formule de LONDON ([34]).

ce corps avait une valeur beaucoup plus faible que pour l'hexane, valeur qui était égale à $3{,}37 . 10^{-45}$ cm^6 kcal/mole, ce qui a donné une valeur de l'énergie d'adsorption du benzène sur la surface de graphite $-\Phi = 10{,}8$ kcal/mole (pour l'hexane $-\Phi = 12{,}0$ kcal/mole).

La valeur de $-\Phi = 10{,}8$ kcal/mole calculée pour le benzène concorde avec la valeur que nous avons obtenue pour la chaleur d'adsorption et qui est 10,0 kcal/mole. Les valeurs $-\Phi$ calculées pour l'hexane et le benzène se classent dans un certain ordre qui concorde bien avec l'ordre correspondant des chaleurs d'adsorption. Lorsque l'on passe de l'hexane au benzène, le calcul théorique donne une diminution de l'énergie d'adsorption $-\Phi$ de 12,0 à 10,8 kcal/mole, et dans ce même cas l'expérience donne une diminution de la chaleur d'adsorption Q_0 de 11,8 à 10,0 kcal/mole (*).

Donc, la chaleur d'adsorption de ces hydrocarbures sur le graphite peut être théoriquement considérée de façon satisfaisante comme l'énergie de réactions « dispersives » avec le réseau de graphite.

Quelques erreurs de calcul possibles. — Nous avons déjà mentionné que les formules utilisées pour l'énergie des réactions de VAN DER WAALS ne se justifiaient que dans le cas où l'on peut négliger la grandeur des particules réagissant par rapport à la distance qui les sépare. Au moment de l'adsorption les particules se rapprochent jusqu'à être en contact direct.

Mais ceci est valable, dans le cas qui nous occupe, pour la réaction des groupes CH_2 (ou CH_3) avec l'atome de carbone ou les quelques atomes de carbone les plus proches situés à la surface du graphite. La distance de ces groupes aux atomes du réseau plus éloignés est déjà grande et il est peu probable que le calcul de la réaction avec eux comporte des erreurs importantes. D'autre part l'énergie de la réaction avec ces atomes plus éloignés constitue une très grande partie de l'énergie commune. C'est pourquoi des erreurs dans le calcul de l'énergie de réaction avec les atomes les plus proches du réseau seraient négligeables dans la valeur additionnée de l'énergie de réaction d'adsorption et ne peuvent donc pas influencer fortement cette valeur. Pour s'en assurer, calculons, par exemple, d'après la formule (17) l'énergie de réaction du groupe CH_2 avec l'atome de carbone de la surface de graphite le plus proche de lui (celui se trouvant à la distance $r_0 = 3{,}7$ Å) et avec les trois atomes de carbone suivants de la surface qui sont les plus proches (et qui sont éloignés de 4,0 Å de ce groupe CH_2 (*). Le calcul montre que l'énergie de réaction du groupe CH_2 avec l'atome de carbone du réseau le plus proche et avec les trois plus proches atomes suivants n'est dans ce cas que 7 et 20 % de l'énergie totale de réaction avec 100 atomes du réseau calculée d'après la formule (17). C'est pourquoi des erreurs déjà grandes dans l'évaluation des réactions avec ces atomes du réseau les plus proches ne doivent pas intervenir fortement dans la valeur totale de l'énergie d'adsorption.

L'imprécision de la quantité r_0 peut être aussi une source d'erreur de calcul, puisque cette quantité intervient dans le calcul à la puissance 6. L'influence de cette quantité est mise en évidence sur la figure 11. Sur cette figure est représentée la relation qui lie

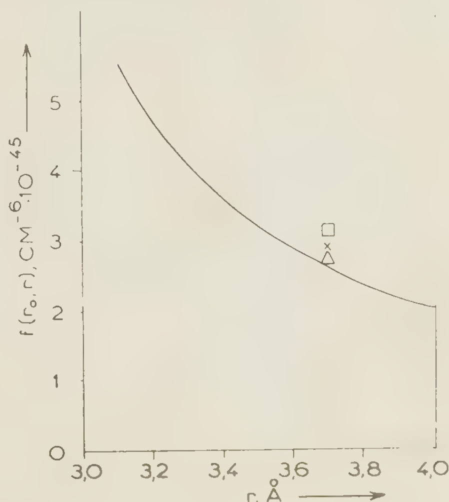


Fig. 11. — Variation de la quantité $f(r, r_0)$ en fonction de r_0. La courbe a été tracée pour la position du centre ponctuel au-dessus d'un atome de carbone.

la quantité $f(r, r_0)$ entrant dans la formule (18) à r_0, relation que nous avons calculée pour la position du centre ponctuel au-dessus d'un atome de carbone du plan de base du graphite. Nous avons effectué la somme pour les 100 atomes du volume du réseau les plus proches et l'intégration pour le volume du réseau restant à partir de $r'_0 = 8{,}5$ Å. Pour $r_0 = 3{,}7$ Å nous avons aussi porté sur la figure 2 les valeurs des sommes obtenues par BARRER pour la position au-dessus du centre de l'hexagone (carré) et au-dessus du milieu du côté (triangle), et aussi la valeur moyenne $2{,}86 . 10^{45}$ cm^{-6}, admise dans nos principaux calculs (petite croix). On voit d'après la figure 2 qu'une variation de la valeur $r_0 = 3{,}7$ Å de 0,1 Å

(*) Dans l'adsorption sur le gel de silice cet ordre est différent : la chaleur d'adsorption des vapeurs de benzène est plus grande que celle de l'hexane, par suite du supplément d'énergie de formation des complexes π des molécules de benzène avec l'hydroxyle de l'acide silicique [43].

(*) La distance aux 6 atomes de carbone suivants est déjà de 4,5 Å.

TABLEAU I

Comparaison des propriétés d'adsorption du n-hexane et du benzène sur les noirs de fumée graphités

Hydrocarbure	Capacité de la monocouche x_m	Place occupée par la molécule dans la monocouche dense ω_0 Å²	Constante d'équilibre lors de l'adsorption dans la monocouche K^1	Variations standards des fonctions thermodynamiques dans l'adsorption des vapeurs ΔF^0	$-Q^0_a$	ΔU^0	ΔS^0	Variations des fonctions thermodynamiques lors du mouillage $-\Delta F^l$	$-\Delta U^l$	$-\Delta S^l$	Chaleur d'adsorpt. des molécules isolées Q_0	Energie d'adsorpt. sur le graphite (calculée) $-\Phi$
	μ-mole/m²			kcal/mole	kcal/mole	kcal/mole	degré/mole	erg/cm²	erg/cm²	erg degré/cm²	kcal/mole	kcal/mole
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hexane	3,22	51,5	530	— 3,65	12,1	— 4,5	— 2,90	82	123	0,14	11,8	12,0
Benzène.	4,1	40,3	51	— 2,40	10,1	— 1,85	+ 1,9	86	118	0,109	10,0	10,8

ne modifie la valeur de l'énergie d'adsorption que d'approximativement 10 %.

Dans les calculs cités nous avons admis des valeurs moyennes des polarisabilités et des susceptibilités magnétiques. Il convient d'étudier ensuite l'influence possible de leur anisotropie optique. Nous avons fait le calcul de l'énergie de réaction du benzène qui présente une forte anisotropie de ces propriétés tout en admettant dans le calcul des valeurs α_2 et χ_2 dans la direction perpendiculaire au plan du boyau égales respectivement à $6{,}35 . 10^{-24}$ cm³ et $-151 . 10^{-30}$ cm³. Avec cela nous obtenons la valeur $C = 3{,}20 . 10^{-45}$ cm⁶ kcal/mole, c'est-à-dire voisine de la valeur calculée à l'aide des valeurs moyennes α_2 et χ_2. Il faut en chercher la raison dans le fait que α_2 et χ_2 varient dans des sens différents et les variations de ces quantités se compensent l'une l'autre dans ([15]).

Il faut en outre calculer l'énergie d'adsorption sur la surface prismatique du graphite. La disposition des atomes de carbone est ici beaucoup plus clairsemée. Nous avons fait pour ce cas un calcul préliminaire de $f(r, r_0)$ avec $r_0 = 3{,}7$ Å. Nous avons effectué la somme pour les 65 atomes de carbone du volume les plus proches qui se trouvent à des distances allant jusqu'à 9 A. Nous avons intégré pour les atomes situés plus loin. La quantité $f(r, r_0)$ était ici de $1{,}6 . 10^{45}$ cm⁻⁶, ce qui est de 40 % plus faible que les valeurs correspondantes pour le plan de base. Cependant, si on tient compte de l'anisotropie de α_1 et χ_1 pour le graphite, on obtient pour la surface prismatique une valeur de la constance C considérablement plus grande que pour le plan de base, ce qui aboutit à une valenr Φ voisine de celle obtenue pour le plan de base.

Ainsi donc, il semble qu'en effectuant les calculs de façon plus précise ainsi que nous l'avons indiqué, il ne se produit pas de changement important dans les résultats du calcul de l'énergie d'adsorption obtenus dans la présente étude.

Pour conclure nous donnons le tableau I dans lequel ont été comparés les propriétés d'adsorption du N-hexane et du benzène sur le noir de fumée graphité et le graphite. Dans l'étude (43) figurent les résultats du calcul de l'énergie d'adsorption de quelques autres hydrocarbures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. V. Kisselev. — *Progrès de la Chimie* (U. R. S. S.), 1956, **25**, 705.

(2) A. V. Kisselev et N. V. Kobalev. — *Jour. de Chimie Physique* (U. R. S. S.), 1956, **30**, nº 12.

(3) N. N. Avgoul, G. I. Beresine, A. V. Kisselev, I. A. Liguine et G. G. Mouttnik. — *Journ. de Chimie Physique* (U. R. S. S.), 1957, **31**, nº 2.

(4) A. V. Kisselev, V. F. Kisselev, N. N. Mikos, A. D. Rounoff et K. D. Tcherbakoff. — *Journ. de Chimie Physique* (U. R. S. S.), 1949, **23,** 577.
(5) V. P. Dreving, A. V. Kisselev, Y. A. Eltckoff. — *DAN*, 1952, **86,** 349.
(6) A. V. Kisselev, Y. A. Eltckoff. — *Journ. de Chimie Physique* (U. R. S. S.), 1957, **31,** nº 1.
(7) N. N. Avgoul, G. I. Beresine, A. V. Kisselev et I. A. Liguine. — *Journ. de Chimie-Physique* (U.R.S.S.), 1956, **30,** nº 9.
(8) R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69,** 95.
(9) R. A. Beebe, D. M. Young. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58,** 95.
(10) M. H. Polley, W. D. Schaeffer et W. R. Smith. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57,** 469.
(11) D. Graham. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57,** 665.
(12) G. Halsey. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16,** 931.
(13) W. D. Harkins et G. Jura. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66,** 1362, 1366.
(14) W. J. C. Orr. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **A 173,** 349.
(15) C. H. Amberg, W. B. Spencer et R. A. Beebe. — *Can. J. Chem.*, 1955, **33,** 305.
(16) A. D. Crowell et D. M. Young. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49,** 1080.
(17) J. Mosi, C. Pierce et R. N. Smith. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1953, **57,** 657.
(18) A. V. Kisselev. — *Compt. rend. rapports Acad. Sci., U. R. S. S.*, 1945, **49,** 500.
(19) A. V. Kisselev. — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 1945, **20,** 947.
(20) L. G. Joyner et P. H. Emmett. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70,** 2353.
(21) J. H. de Boer et S. Kruyer. — *Proc. Kon. Nederland. Akad. v. Wetenschappen*, 1952, **55 B,** 451.
(22) G. Jura, W. D. Harkins et E. H. Loeser. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14,** 344.
(23) W. D. Harkins, G. Jura et E. H. Loeser. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68,** 554.
(24) R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith et C. B. Wendell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69,** 2294.
(25) R. A. Beebe et W. R. Smith. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41,** 1431.
(26) W. D. Schaeffer, M. H. Polley et W. R. Smith. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1950, **54,** 227.
(27) J. J. Jasper, E. R. Kerr et F. Gregorich. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75,** 5252.
(28) F. E. Bartell et R. M. Suggit. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58,** 36.
(29) J. H. Healey, J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer et G. J. Young. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58,** 887.
(30) A. V. Kisselev. — *Progrès de la Chimie* (U. R. S. S.), 1940, **9,** 1.
(31) N. N. Avgoul, G. I. Beresine, A. V. Kisselev, I. A. Liguine. — *Bulletin de la Section des Sciences chimiques de l'Académie des Sciences d'U. R. S. S.*, 1956, nº 11.
(32) R. N. Smith, C. Pierce et H. Cordes. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 5595.
(33) A. P. Karnaouroff, A. V. Kisselev et E. V. Chrapoff. — *DAN*, 1953, **92,** 361.
(34) P. A. Tessner et M. M. Poliakoff. — *DAN*, 1953, **93,** 1061.
(35) A. V. Kisselev et Y. A. Eltckoff. — *Journ. Chimie Physique* (U. R. S. S.), 1955, **29,** 904.
(36) R. Barrer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 161,** 476.
(37) F. London. — *Z. phys. Chem.*, 1931, **B 11,** 222.
(38) J. G. Kirtwood. — *Physik. Z.*, 1932, **33,** 57.
(39) J. E. Lennard et Jones. — *Proc. Phys. Soc.*, 1931, **43,** 461.
(40) A. Muller. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **A 154,** 624.
(41) L. Pauling. — *The Nature of Chemical Bond*, New-York, 1940.
(42) A. V. Kisselev. — *DAN*, 1956, **106,** 1046.
(43) N. N. Avgoul, A. V. Kisselev. — *DAN*, 1957.

N° 12. — SUR QUELQUES CARACTÉRISTIQUES ELECTRONIQUES DES PARAPOLYQUINONES

par Bernard PULLMAN et Simon DINER

[*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Théorique, 34, rue d'Ulm, Paris, 5e.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.12.57.)

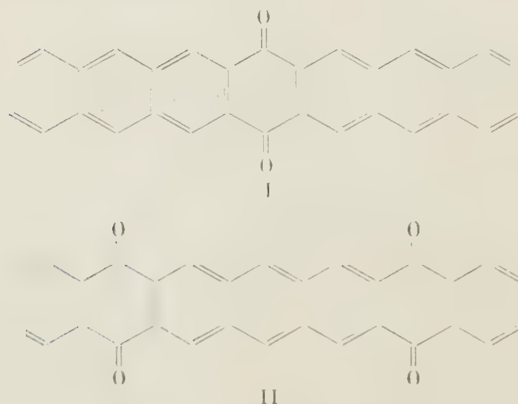
SOMMAIRE

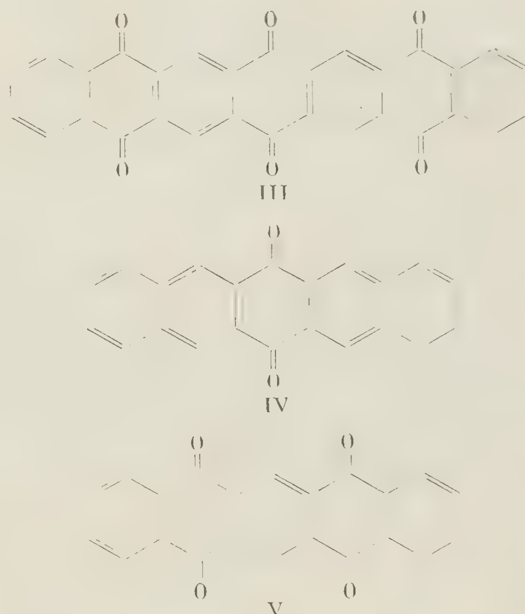
La méthode des orbitales moléculaires est appliquée à l'étude des propriétés physicochimiques des polyquinones. On indique en particulier que la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde parait être dûe, dans certains polyquinones, à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et non pas à une transition $n \rightarrow \pi^*$ comme pour les quinones simples.

La structure électronique des paraquinones a fait l'objet ces dernières années d'un nombre imposant de recherches en particulier en relation avec les spectres ultraviolets [1, 2, 3, 4, 5, 6] et infrarouges [7, 8, 9, 10]. Toutefois seules ont été étudiées jusqu'ici les monoquinones. Cette note représente la première tentative en vue d'étendre l'étude théorique aux polyquinones.

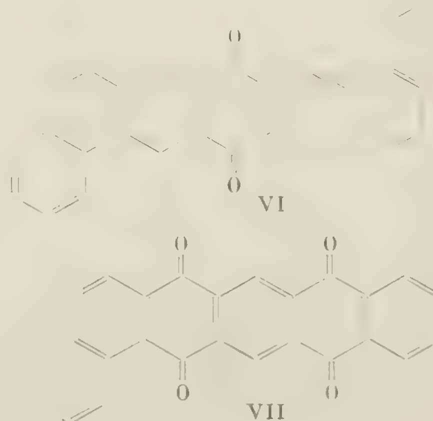
Les données expérimentales disponibles, qui d'ailleurs ne concernent que l'absorption ultraviolette, sont très incomplètes et souvent imprécises. Leur examen au point de vue de cette absorption nous a paru suggérer la division des polyquinones en trois groupes :

1) *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques non adjacents.* — Dans ce groupe la multiplication des fonctions quinones entraîne un effet hypsochrome du spectre. Exemples : I est brun, II est jaune d'or, III est incolore. De même IV absorbe vers 400 mμ, V vers 350 mμ [11].

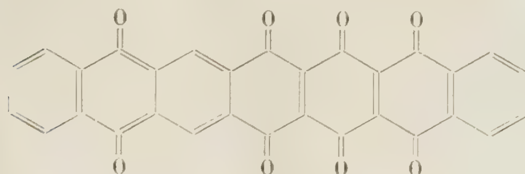




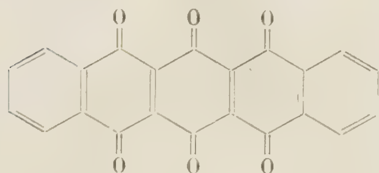
2) *Polyquinones angulaires à noyaux quinoniques non adjacents.* — Exemple : VII. Cette quinone est orange-rouge alors que la monoquinone VI est ocre-jaune. Le passage à la polyquinone s'accompagne donc ici d'un effet bathochrome du spectre.



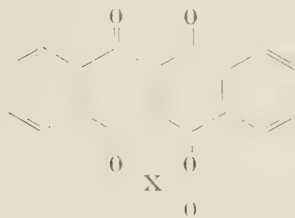
3) *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques adjacents.* — Dans ce groupe les effets sont complexes VIII est incolore.



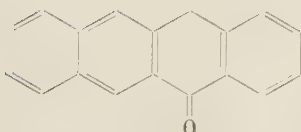
VIII



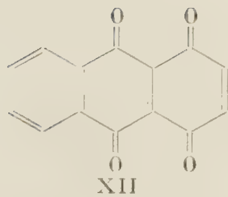
IX



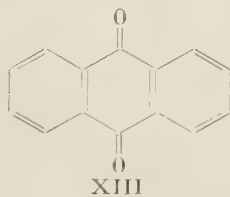
X



XI



XII



XIII

IX jaune-paille (la position de λ_{max} est inconnue), X (brune) paraît absorber vers des longueurs d'onde plus grandes que XI (jaune), XII absorbe vers 470 mμ alors que XIII n'absorbe que vers 400 mμ ([13]). A première vue, la multiplication des fonctions quinones paraît dans ce groupe être associée avec un effet hypsochrome de l'absorption dans les quinones volumineuses et avec un effet bathochrome dans les petites quinones.

Tentative d'interprétation.

Il est aujourd'hui universellement admis, d'après une suggestion de Mc Murry ([12]) que la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde (λ_{max}) des quinones est due à une transition $n \to \pi^*$ (notée aussi N → A), mettant en jeu un électron du doublet libre de l'oxygène. L'examen théorique des résultats relatifs aux polyquinones suggère qu'en fait il n'en est peut-être pas nécessairement toujours ainsi et que *dans certaines de ces quinones* λ_{max} *pourrait être dû à une transition* $\pi - \pi^*$ (N → V).

Remarquons alors que si nous admettons :

1) que le niveau n est, dans tous ces composés, situé plus haut que le niveau π; 2) qu'il garde, en première approximation, une énergie presque constante dans toutes les molécules considérées ici, (on peut être tenté d'invoquer à l'appui de cette hypothèse le fait que les charges électriques sur les oxygènes de ces quinones varient dans des limites très restreintes : voir colonne 4 du tableau I), on en déduit que l'énergie de la transition $n - \pi^*$ est alors parallèle à l'énergie de l'orbitale π^*. Ces hypothèses expliquent alors le déplacement hypsochrome de λ_{max} dans les premières monoquinones, mais conduisent à prévoir un déplacement bathochrome de la λ_{max} dans les polyquinones par rapport aux monoquinones, ce qui est contrainte à l'expérience

TABLEAU I

Composé	Energie du niveau $\pi(\beta)$	Energie du niveau $\pi^*(\beta)$	Charges sur les oxygènes	Energie de la transition $\pi \to \pi^*(\beta)$	Indice mobile de la liaison C = O
Parabenzoquinone	1	— 0,4	1,371	1,4	0,880
1-4 naphtoquinone	1	— 0,47	1,375	1,47	0,882
9-10 anthraquinone	1	— 0,55	1,377	1,55	0,885
XI	0,62	— 0,57	1,379	1,19	0,884
X	1	— 0,32	1,373	1,32	0,885
IV	0,61	— 0,53	1,380	1,14	0,883
V	1	— 0,47	1,376	1,47	0,886
I	0,41	— 0,37		0,78	
II	0,43	— 0,37		0,80	
III	1	— 0,35		1,35	

Les colonnes 2 et 3 du tableau I résument les énergies calculées des niveaux π (plus haute orbitale π occupée) et π^* (plus basse orbitale π libre) dans les composés qui nous intéressent ici (méthode L.C.A.O., énergies en unités β). Les paramètres utilisés ont été les suivants :

Intégrale de Coulomb de l'oxygène .... $\alpha_0 = \alpha_c + 1,2\ \beta_{cc}$
Intégrale d'échange de C = O .... $\beta_{C=O} = 1,6\ \beta_{cc}$
Intégrale d'échange des liaisons C — C adjacentes à C = O .... $\beta = 0,6\ \beta_{cc}$

pour les polyquinones du groupe I et certaines polyquinones du groupe 3.

Si maintenant on examine à leur tour les énergies de la transition $\pi \to \pi^*$ de ces quinones (colonne 5 du tableau I), on constate que l'évolution de cette transition pourrait bien rendre compte de l'existence d'un effet hypsochorme lorsque l'on passe de IV à V ou de I à II puis III, mais n'expliquerait pas l'effet bathochrome observé au passage de XI à X.

On entrevoit ainsi la possibilité d'expliquer l'ensemble d'effets spectroscopiques examinés ici en associant λ_{max} selon le cas à une transition $n \to \pi^*$ ou $\pi \to \pi^*$. En particulier on serait tenté d'associer à une transition $\pi \to \pi^*$ la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde des polyquinones du groupe I.

Toutefois un examen plus serré du problème conduit à une conclusion plus nuancée. Cet examen met en jeu l'énergie probable de l'orbitale n.

Comme on le sait, en effet, les approximations usuelles de la méthode L.C.A.O. ne permettent pas d'atteindre facilement cette énergie. Toutefois, celle-ci peut être évaluée semi-empiriquement dans les composés pour lesquels on connaît la position expérimentale des transitions $n \to \pi$ et $\pi \to \pi^*$ et la valeur théorique de l'énergie de l'orbitale π^*. Ainsi l'on peut, par exemple, poser :

$$(n \to \pi^*)_{\text{théor.}} = (\pi \to \pi^*)_{\text{théor}} \frac{\lambda(\pi \to \pi^*)}{\lambda(n \to \pi^*)} \quad (1)$$

où $\lambda(\pi \to \pi^*)$ est la position de la bande $\pi \to \pi^*$ $(N \to V_1)$ et $\lambda(n \to \pi^*)$ celle de la bande $n \to \pi^*$ $(N \to A_1)$ (13). Connaissant alors les énergies de la transition $n \to \pi^*$ et de l'orbitale π^* on en déduit celle de l'orbitale n. Le tableau II indique les résultats d'une telle évaluation.

On constate que l'énergie de l'orbitale n (dite « non liante ») est de l'ordre de 0,5 à 0,7 β. Cet état

TABLEAU II

Composé	$\pi \to \pi^*$		$n \to \pi^*$		Energie du niveau π^* (β)	Energie du niveau n (β)
	exp. (13) (λ en Å)	calc. (β)	exp. (13) (λ en Å)	calc. (*) (β)		
	2 860	1,4	4 550	0,88	— 0,4	0,48
	3 270	1,47	4 200	1,14	— 0,47	+ 0,67
	3 230	1,55	4 000	1,25	— 0,55	+ 0,7
	3 950	1,19	4 800	0,98	— 0,57	+ 0,41

(*) A l'aide de la formule (1)

de choses jette alors une lumière nouvelle sur la discussion précédente. En effet, il apparaît tout à fait probable que l'orbitale n soit dans certains cas placée plus bas que l'orbitale π, qui serait alors la plus haute orbitale occupée. Tel serait probablement le cas pour les monoquinones à grand nombre de noyaux (quinones I et IV) et aussi pour certaines polyquinones volumineuses du groupe 1, *mais pas nécessairement pour toutes.* En adoptant pour l'énergie du niveau n des quinones polycycliques la valeur moyenne de l'ordre de 0,6 — 0,7 β, on est conduit à admettre que la bande absorption de la plus grande longueur d'onde (λ_{max}) pourrait être due :

1) à une transition $n \rightarrow \pi^*$ dans la parabenzoquinone, la 1-4 naphtoquinone, la 9-10 anthraquinone, la pentacénediquinone V, l'heptacènetriquinone III et la naphtacènediquinone X;

2) à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans l'heptacènemonoquinone I et l'haptacène diquinone II.

Le cas des naphtacène- et pentacène-quinones XI et IV est plus difficile à trancher sur la seule base des données précitées. Toutefois les intensités de λ_{max}, connues heureusement pour ces deux substances, permettent d'avancer que la transition correspondante doit être probablement $n \rightarrow \pi^*$ dans XI et $\pi \rightarrow \pi^*$ dans IV. En effet, on a pour ces deux transitions, respectivement, log $\varepsilon = 2$ et 4,1.

Remarquons enfin que λ_{max} correspond sûrement à une transition $n \rightarrow \pi^*$ dans l'anthracène diquinone XII (tout comme c'est le cas pour la monoquinone XIII).

TABLEAU III

Composé	R_{qH_2} (β)	R_q (β)	$R_{qH_2} - R_q$ (β)	Potentiel prévu (v)
	8,54	7,36	1,18	0,05
	7,31	6,00	1,31	0,15
	11,7	10,62	1,08	0
	10,54	9,31	1,23	0,1
	9,31	8,00	1,31	0,15

Les suggestions émises ici sur la nature de la transition responsable de λ_{max} des différentes quinones ne constituent naturellement que des hypothèses. Les spectres ne sont pas connus avec assez de précision pour que l'on puisse exclure absolument la possibilité que cette transition soit toujours du type $n - \pi^*$. Il suffirait pour cela d'admettre un déplacement approprié des niveaux n. Néanmoins, même si par exemple l'effet hypsochrome dans la série I, II, III, était dû à une transition $n \rightarrow \pi^*$ on peut souligner une différence importante qui le distinguerait de l'effet observé dans la série benzoquinone, naphtoquinone, anthraquinone : les énergies du niveau π^* évoluent en sens inverse dans ces deux groupes de corps.

La distinction expérimentale entre les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ pourra être obtenue en étudiant l'effet sur λ_{max} des solvants de différentes polarités, selon la technique mise au point par Mac Connell ([17]).

Fréquences de vibration infrarouge.

On sait que les fréquences de vibration infrarouge des liaisons multiples dépendent d'une façon décisive de leur indice mobile. Tel est en particulier le cas des groupements C = O des quinones ([7, 8, 7, 11]). Les données dont nous disposons et qui concernent les diquinones V et X indiquent une augmentation de l'indice de la liaison C = O par rapport aux monoquinones correspondantes IV et XI. Il paraît probable que ce résultat se retrouverait aussi pour d'autres polyquinones de sorte que l'*on peut prévoir que les fréquences de vibration des groupes carbonyles des polyquinones devraient le plus probablement être plus élevée que celle des monoquinones correspondants.*

Les potentiels d'oxydo-réduction.

Les potentiels d'oxydo-réduction des quinones sont fonction de la différence d'énergie de résonance entre la forme hydroquinone et la forme quinone (voir p. ex. ref. 1 p. 259).

A défaut d'un calcul direct, ces différences d'énergie peuvent être évaluées par différents procédés d'approximation et pourvu que l'on se tienne à une approximation fixe, une courbe étalon permet alors la prévision du potentiel de réduction. La variation de l'énergie de résonance entre la forme hydroquinone (R_{QH2}) et la forme quinone (R_Q) évaluée dans l'approximation dite «1re» de la réf. 1 (p. 262) conduit aux résultats résumés dans le tableau III.

On en déduit que *les potentiels de réduction des polyquinones devraient être plus élevés que ceux des monoquinones et d'autant plus élevés que le nombre des noyaux quinoniques est plus grand.*

***

Nous remercions M. Deschamps, chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Bordeaux pour la communication des données inédites concernant la naphtacènediquinone.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Ed. Paris, 1952, p.510.
(2) L. E. Orgel. — *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52**, 1172.
(3) J.W. Sidman. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2363, 4567; *J. Chem. Phys.* 1957, **27**, 820.
(4) T. Anno, I. Matubara et A. Sado. — *Bull. Chem. Soc. Japon*, 1957, **30**, 168; *J. Chem. Phys.* 1957, **26**, 967.
(5) A. Kuboyama. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1956, **77**, 1062.
(6) H. Labhart. — *Helv. Chim. Acta*, 1957, **40**, 1410.
(7) G. Berthier, B. Pullman et J. Pontis. — *J. de Chimie Phys.*, 1952, **49**, 365.
(8) J. Baudet, G. Berthier et B. Pullman. — *J. de Chimie Phys.*, 1957, **54**, 282.
(9) M. L. Josien et J. Deschamps. — *J. de Chimie Phys.*, 1955, **52**, 213.
(10) J. Deschamps. — *Thèse.* Université de Bordeaux 1956.
(11) Machek. — *Monatsch.*, 1931, **57**, 201.
(12) H. L. Mc Murry. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 241.
(13) H. Hartmann et E. Lorenz. — *Zeit Naturforsch.*, 1952, **7 A**, 360.
(14) H. Mac Connell. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 700.

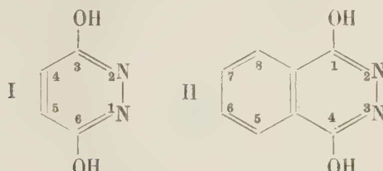
3353. — J.C.P. art. 17.

N° 13. — SPECTRE ET STRUCTURE DES DÉRIVÉS *p*-DIHYDROXY DE LA PYRIDAZINE ET DE LA PHTALAZINE

par J. U. N. CHEINKER, T. V. GORTINSKAIA
T. P. SYCHEVA

(Institut S. Ordjonikidze chimico-pharmaceutique de recherches scientifiques de l'U. R. S. S. Moscou.)

Il a été signalé dans l'une des communications précédentes (1) que les dérivés *p*-dihydroxy de la pyridazine (I) et de la phtalazine (II)



présentent certaines particularités dans le spectre infrarouge, qui permettent d'envisager pour ces composés une structure mixte oxy-oxo, tandis que les autres composés mono- et polyhydroxyhétérocycliques étudiés n'avaient que la structure oxo.

Cependant la validité de cette conclusion n'a pas été entièrement établie, surtout pour la *p*-dihydroxypyridazine pour laquelle la structure dioxo semblait même être plus probable (1, 2).

Pour cette raison, nous avons jugé utile d'obtenir des données spectrales supplémentaires pour la série des dérivés de la *p*-dihydroxypyridazine et de la *p*-dihydroxyphtalazine, afin d'éclaircir de manière plus sûre la question de la structure de I et II.

On a démontré, à l'aide de spectres ultraviolets (3) et infrarouges (3, 1), que la monohydroxypyridazine et quelques-uns de ses dérivés avaient une structure de pyridazone. Eichenberg et ses coll. (4) ont obtenu les spectres ultraviolets de la *p*-dihydroxypyridazine et d'une série d'autres dérivés de la pyridazine ; les auteurs signalent que leurs données se trouvent en accord avec les représentations de Arndt (5, 6), qui considérait comme probable pour ce composé la forme hydroxy-oxo. Les spectres infrarouges de I et II ont été donnés pour la première fois dans notre communication précédente (1).

Partie expérimentale.

Dans le présent travail on a obtenu les spectres d'absorption infrarouges et ultraviolets pour une série de dérivés méthyliques de la *p*-dihydroxypyridazine (I) et de la *p*-dihydroxyphtalazine (II), ainsi que certains dérivés halogénés de cette série de composés.

Les spectres infrarouges d'absorption ont été pris à l'aide de l'appareil enregistreur infrarouge IKS-11 dans la région 2,5-14 μ. Les spectres ont été obtenus pour les corps se trouvant à l'état cristallisé (pâtes avec polyfluorohydrocarbure et huile de vaseline).

Les spectres d'absorption ultraviolets ont été mesurés sur le spectrophotomètre SF-4. Pour la mesure des spectres on utilisait des solutions dans l'alcool. Toutes les données sont indiquées sur les figures.

Les corps étudiés ont été obtenus par les méthodes suivantes :

La dihydroxy-3,6 pyridazine (hydroxy-3 pyridazone-6) (I) était obtenue par la méthode de Mizzoni à partir de l'anhydride maléique et du sulfate d'hydrazine (7). Par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'hydroxy-3 pyridazone-6 on avait obtenu la dichloro-3,6 pyridazine. Par chauffage avec la soude on transformait la dichloro-3,6 pyridazine en chloro-3-pyridazone-6 ; en chauffant avec le méthylate de soude en autoclave, on obtenait la diméthoxy-3,6 pyridazine et par chauffage avec une solution alcoolique de KSH en autoclave on obtenait la dimercapto-3,6 pyridazine (8). Les N, N′-diméthylpyridazdione-3,6 et méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 ont été obtenues par condensation de l'anhydride malonique avec les N, N′-diméthylhydrazine (chlorhydrate) et monométhylhydrazine (sulfate) correspondants (8). La méthoxy-3 pyridazone-6, non décrite dans la littérature, était obtenue à partir de l'hydroxy-3 pyridazone-6 par le sel d'argent sous action de l'iodure de méthyle. Le composé était purifié par une triple évaporation sous vide (0,01 mm) et par recristallisation à partir de l'eau. $T_{fus} = 154°$.

La dihydroxy-1,4 phtalazine (hydroxy-1 phtalazone-4) (II) était obtenue à partir de l'anhydride phtalique et du sulfate d'hydrazine en présence d'acétate de sodium (9). Par action d'iodure de méthyle

sur le sel d'argent de hydroxy-1 pthalazone-4 on a extrait la méthoxy-1 phtalazone-4 ([10]).

La méthylation de l'hydroxy-1 phtalazone-4 par le sulfate de diméthyle a conduit à l'obtention de l'hydroxy-1 méthyl-3 phtalazone-4 ([10]). Par interaction de l'hydroxy-1 phtalazone-4 avec le pentachlorure de phosphore on a obtenu la dichloro-4-phtalazine qui se transformait par action de l'acide acétique en hydroxy-1 chloro-4 phtalazine ([11]), et par action du méthylate de sodium en méthoxy-14 chloro-4 phtalazine ([12]). A partir de l'anhydride phtalique et de la N, N'-diméthylhydrazine, on a obtenu la diméthyl-2,3 phtalazdione-1,4 ([13]).

Discussion des résultats.

Les données que nous avons obtenues confirment en premier lieu l'hypothèse antérieurement émise ([1]), que dans les composés I et II le système de liaisons – CO — NH — NH — CO —, auquel on aurait pu s'attendre pour ces composés par analogie avec les autres dérivés α- et γ-hydroxy de la série hétérocyclique, n'est pas réalisé. Ceci résulte de la confrontation des spectres infrarouges de I et II avec ceux de leurs dérivés N, N'-diméthyliques ayant une structure dihydroxy fixe.

C'est ainsi que le spectre infrarouge de I diffère essentiellement du spectre de la diméthyl-1,2 pyridazdione-3,6 dans lequel il existe une bande carbonyle nette à 1 632 cm⁻¹ (voir fig. 1) et une série d'autres bandes que l'on n'observe pas dans le spectre de I. Une confrontation analogue peut être effectuée dans la série de la phtalazine — pour les *p* et diméthyl-2,3 phtalazdione-1,4 (fig. 2). Il faut remarquer que la bande carbonyle dans les deux diones étudiées a une valeur relativement faible (1 630-1 632 cm^{-1}) — elle est déplacée de 30 cm^{-1} vers la région des basses fréquences, par rapport aux quinones, par exemple (composés les plus voisins par leur structure).

L'absence dans cette région de la bande carbonyle dans I et II, ainsi que les différences dans le caractère général du spectre témoignent contre la structure dioxo aussi bien pour I que pour II.

De plus, dans le spectre de I (corps à l'état cristallin) manquent, en général, les bandes carbonyles nettement exprimées dans la région 1 600-1 750 cm^{-1} et par conséquent, il peut être mis en doute la présence même d'un seul groupement carbonyle dans la molécule. La confrontation du spectre I avec le spectre de la diméthoxy-3,6 pyridazine montre que la série des bandes dans la région 7-14 μ pour les deux composés coïncide assez bien. En partant de ceci, nous avons émis la supposition que I a une structure dihydroxy ([1, 2]). Cependant certaines

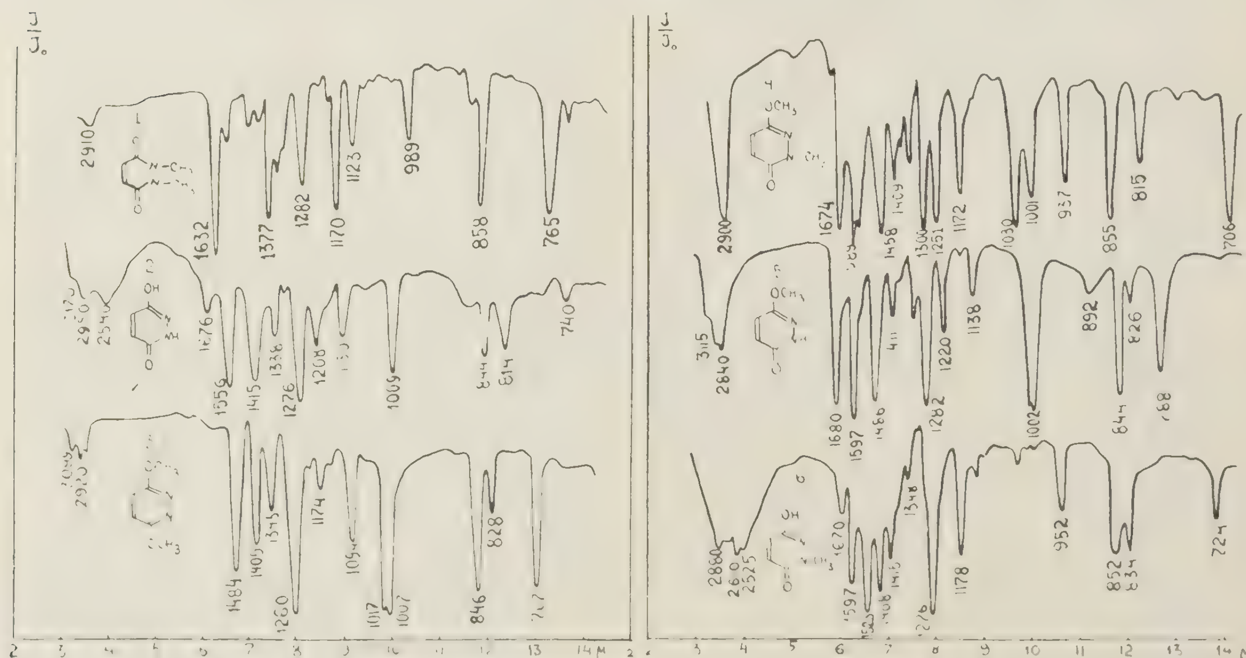


Fig. 1. — Spectres infrarouges : 1. diméthyl-1,2 pyridazdione-3,6 ; 2. *p*-dihydroxypyridazine (hydroxy-3 pyridazone-6) ; 3. diméthoxy-3,6 pyridazine ; 4. méthyl-1-méthoxy-3 pyridazone-6 ; 5. méthoxy-3 pyridazone-6 ; 6. méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 (tous à l'état cristallisé).

données (présence d'une bande peu intense dans la région de l'absorption du carbonyle — 1 676 cm⁻¹, absence d'analogies dans les propriétés avec le spectre de son analogue structural — l'hydroquinone) ne peuvent pas être accordées avec une telle structure des molécules de I.

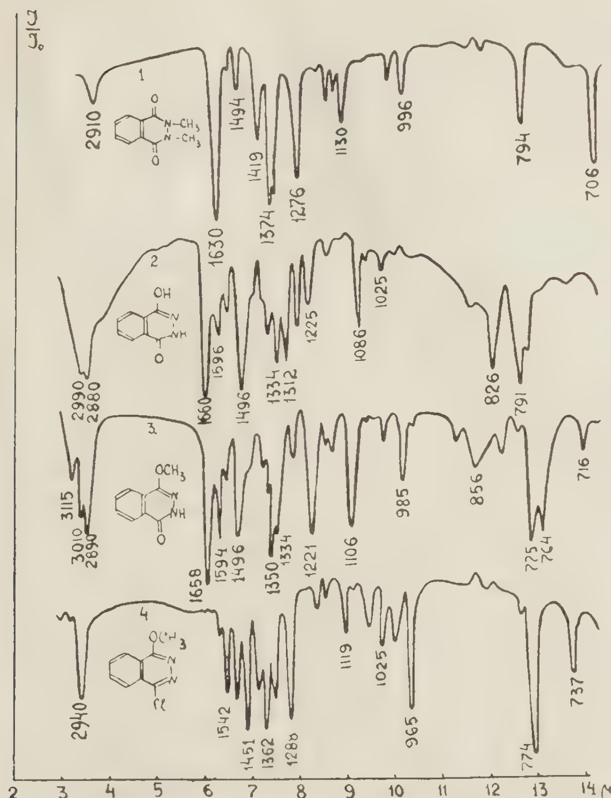


Fig. 2. — Spectres infrarouges : 1. diméthyl-2,3 phtalazdione-1,4 ; 2. *p*-dihydroxyphtalazine (hydroxy-1 phtalazone-4) ; 3. méthoxy-1 phtalazone-4 ; 4. méthoxy-1 chloro-4 phtalazine (tous à l'état cristallisé).

Pour II la forme dioxo était totalement exclue sur la base du spectre infrarouge, dans lequel on observait une bande carbonyle intense à 1 660 cm⁻¹.

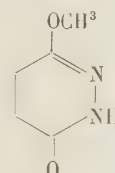
Comme troisième forme possible pour les molécules de I et II il restait encore la forme mixte hydroxy-oxo, formée par énolisation d'un groupement carbonylamide.

Pour cette raison il était très intéressant de confronter les spectres de I et II avec leurs dérivés partiels N- ou O-méthyliques, ainsi qu'avec les dérivés N, O-diméthyliques ayant une structure mixte.

Le spectre infrarouge du dérivé diméthylique mixte de I (méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6) est caractérisé par une grande quantité des bandes d'absorption intenses parmi lesquelles se trouve aussi la bande nette du groupement C = O (1 674 cm⁻¹) (fig. 1). Le spectre de la méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6 diffère fortement du spectre de I, aussi bien par la présence de la bande carbonyle que par la position de nombreuses autres bandes.

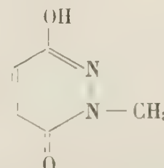
Les spectres des dérivés partiels O-méthylique et surtout N-méthylique se rapprochent beaucoup plus près du spectre de I. Comme pour la diméthoxy-3,6 pyridazine dans la région 7-14 μ, il se trouve que pour ces composés et pour I la plupart des bandes d'absorption sont voisines ou coïncident par leur position.

En même temps dans la région 5-7 μ il n'y a plus de telle coïncidence entre I et le dérivé O-méthylique, la différence principale consistant en la présence d'une bande carbonyle intense 1 680 cm⁻¹ dans le spectre de ce dernier. La présence de cette bande dans le spectre laisse supposer que la structure du dérivé O-méthylique est pareille à celle de la méthoxy-3 pyridazone-6.



Le dérivé N-méthylique, dont les molécules doivent obligatoirement contenir le groupement C = O, montre par contre dans son spectre une anomalie analogue à celle observable pour I. Au lieu d'une bande intense de C = O dans la région 1 670 cm⁻¹ (comme on l'observe pour d'autres composés comportant le groupement carbonyle), on n'a qu'une bande peu intense (qui rappelle la bande 1 676 cm⁻¹ dans I), tandis qu'une bande de grande intensité apparaît à 1 523 cm⁻¹ (analogue à la bande à 1 556 cm⁻¹ dans I). Comme dans le cas d'autres dérivés méthylés, le spectre comporte la bande à 1 597 cm⁻¹ (qui semble être caractéristique pour les doubles liaisons conjuguées du cycle) que l'on n'observe guère séparément dans le spectre de I. Il est possible que ceci soit lié à son recouvrement avec une autre bande donnant une seule bande effectivement très large présentant un minimum à 1 556 cm⁻¹.

Le spectre du dérivé N-méthylique permet d'affirmer que ce composé a la forme de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6



car la stucture dioxo aurait dû être caractérisée par

une bande carbonyle intense à 1 630 cm^{-1} et la structure dihydroxy se trouve exclue par la méthode même de la synthèse.

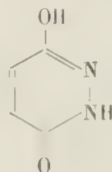
A notre avis le point essentiel est que la forte diminution de l'intensité de la bande C = O « normale » (à 1 670 cm^{-1}) et l'apparition d'une bande nouvelle à 1 550-1 520 cm^{-1} (il est possible que ce soit une nouvelle bande C = O) sont accompagnées d'une apparition simultanée dans le spectre de larges et intenses bandes d'absorption vers 2 500-2 600 cm^{-1}. On l'observe aussi bien dans le spectre de I que dans le spectre de méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6.

L'apparition de bandes dans la région 2 500-2 600 cm^{-1} avec un déplacement notable simultané de la fréquence carbonyle est connue pour certains composés pour lesquels est possible la formation d'une structure chélaté aux dépens des liaisons hydrogène, ayant dans ces cas une stabilité accrue. Ceci a lieu en particulier pour les α, β-non saturés, β-hydroxycétones (forme énolique des β-dicétones) [14], β-hydroxyacétophénone [15] et autres composés possédant le système de liaisons — CO — CH = CH — OH [16]. La formation de telles liaisons hydrogène très stables accompagnée de la polarisation est observée pour une série de corps à l'état cristallisé [17].

Par conséquent, aussi bien pour la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 que pour I a lieu, semble-t-il (tout au moins dans les cristaux), une formation de liaisons hydrogène très fortes avec participation du groupement carbonyle.

Il résulte du fait de l'absence de bandes dans le domaine 2 500-2 600 cm^{-1} et de la position normale de la bande C = O dans les spectres de méthoxy-3 pyridazone-6 et chloro-3 pyridazone-6 (fig. 3) (l'atome d'hydrogène dans la molécule est lié à l'azote du cycle) que les liaisons hydrogène du type examiné ci-dessus ne se forment dans nos composés qu'avec la participation de l'hydrogène de l'hydroxyle et relient les groupements carbonyles et hydroxyle.

Si ces groupements sont effectivement présents dans les molécules de méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6, alors pour I ce sera possible avec une structure mixte hydroxy-oxo- c'est-à-dire avec une structure de hydroxy-3 pyridazone-6.



Comme la liaison des groupements carbonyle et hydroxyle ne peut pas avoir lieu au sein d'une seule molécule (la distance entre ces groupements étant trop grande), il est évident que dans la formation de la liaison prennent part des groupements de molécules différentes c'est-à-dire que la liaison est intermoléculaire.

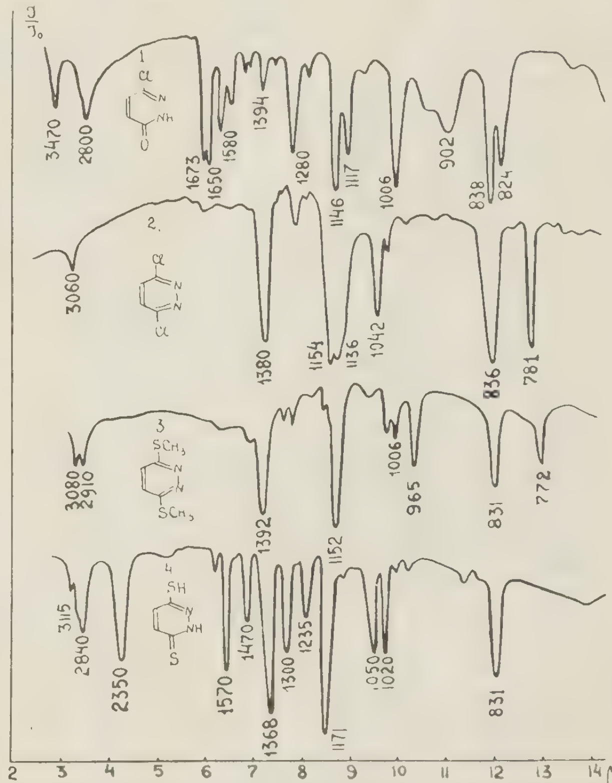
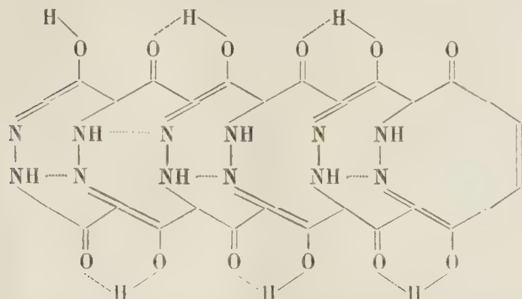


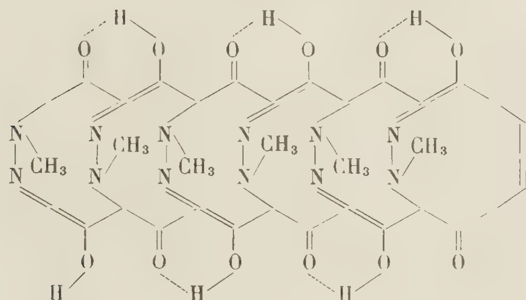
Fig. 3. — Spectres infrarouges : 1. chloro-3 pyridazone-6 ; 2. dichloro-3,6 pyridazine ; 3. diméthyl-3,6 mercaptopyridazine ; 4. *p*-dimércaptopyridazine (mercapto-3 thiopyridazone-6) (tous à l'état cristallisé).

La solubilité extrêmement faible de I (et celle fort peu supérieure de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6) dans tous les solvants organiques et dans l'eau (à froid), ainsi que les températures de fusion élevées de ces corps (290° avec décomposition pour I et 210-211° pour la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone) sont en faveur de l'idée que par suite de la liaison hydrogène intermoléculaire, il y a formation non pas de dimères mais de longues chaînes moléculaires qui ne sont pas rompues par l'action des solvants. Les noyaux des molécules de méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 et de I étant plans (sortent du plan les atomes d'hydrogène de l'hydroxyle et l'atome H ou le groupement CH_3 voisin de l'azote du noyau), la disposition la plus probable des molécules dans de telles chaînes nous semble la suivante :

pour l'hydroxy-3 pyridazone-6 (1)

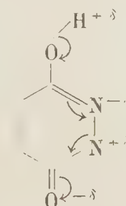


Pour la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6.



Il résulte de cette disposition que dans un réseau les molécules de I sont liées encore par des liaisons hydrogène supplémentaires (liaisons du type N — H . . . N), tandis que dans la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 cette liaison ne peut pas avoir lieu, car il y a un groupement méthyle près de l'atome d'azote. En accord avec ceci on observe effectivement dans le spectre de I la bande 3 170 cm^{-1} (vibration de la liaison N — H prenant part aux liaisons hydrogène), tandis que dans le spectre de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 il n'y a pas de telle bande (il n'y a qu'une absorption à 2 900 cm^{-1} provenant des liaisons C — H du groupement méthylique). Ce dernier composé — comme le laisse prévoir une telle structure —, possède effectivement une température de fusion quelque peu plus basse et une solubilité quelque peu meilleure.

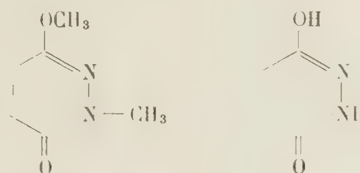
Le très fort déplacement de la bande C = O (si l'on considère les bandes à 1 550-1 520 cm^{-1} comme étant des bandes C = O déplacées) dans les spectres de I et de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6, qui dépasse le déplacement habituellement observable lors de la formation des liaisons hydrogène, est dû, à notre avis, à un renforcement notable de la polarisation de ces liaisons, grâce à la disposition des molécules en chaîne que nous avons envisagée. L'augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du carbonyle, ayant lieu dans une mesure différente pour divers groupements carbonyles et se manifestant nettement dans les carbonyles des amides, croît particulièrement dans les composés étudiés aux dépens de l'action polarisante de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle et du déplacement du nuage électronique à travers le système des doubles liaisons de l'hydroxyle vers le carbonyle, ce qui provoque à



son tour un renforcement de la charge positive sur l'atome d'hydrogène et une augmentation de son pouvoir polarisant.

Ceci s'accompagne (comme, en général, dans les cas de formation des structures chélatés par un renforcement de toutes les liaisons hydrogène (dans notre cas — intermoléculaires), par une atténuation des différences entre les liaisons C = O et C — O et par une aromatisation plus poussée du noyau.

Dans ces conditions les différences essentielles dans les spectres de I et de méthyl-1-méthoxy-3-pyridazone-6 deviennent explicables. Malgré l'identité apparente des noyaux de ces molécules, l'absence de liaison hydrogène et par conséquent de la polarisation renforcée dans la méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6 rend fort différentes les structures de ces composés et par conséquent leurs spectres.



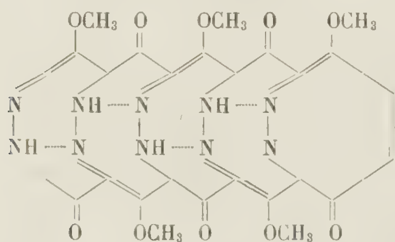
D'autre part le nivellement des liaisons et l'aromatisation du noyau conditionnent la similitude des structures et des spectres de I et de la diméthoxy-3,6 pyridazine, dans laquelle le noyau possède un système totalement « aromatique » de liaisons et dont les deux liaisons C — O sont identiques. Cependant dans I l'égalisation des liaisons C = O et C — O n'atteint pas le même degré que dans la diméthoxypyridazine et c'est pour cette raison que dans la région 5-7 μ des spectres des composés on commence à observer une certaine différence.

La présence dans les spectres de I et de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone d'une bande quoique relati-

vement peu intense mais quand même toujours observable vers 1 670-1 676 cm^{-1}, peut être expliquée par l'existence dans ce corps d'une quantité relativement faible de groupements C = O libres situés, par exemple, à l'extrémité de la chaîne des molécules ou apparus par suite des perturbations isolées de la disposition en chaîne des molécules.

Même si la formation des chaînes des molécules examinée ci-dessus a lieu dans la méthoxy-3 pyridazone-6, elle se produit uniquement par l'intermédiaire des liaisons relativement faibles N — H ... N, sans participation du groupement carbonyle. Ceci est confirmé par la valeur élevée de la fréquence carbonyle dans le composé (1 680 cm^{-1}) (groupe carbonyle libre ne participant pas à la formation des liaisons hydrogène) et par un abaissement notable de la température de fusion (jusqu'à 154°) par rapport à I (290° avec décomposition). Dans la méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6, où la liaison hydrogène est totalement absente, la température de fusion est égale à 64-66°.

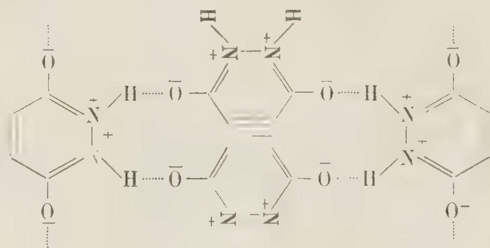
La disposition possible des molécules de la méthoxy-3 pyridazone-6 dans les cristaux peut avoir en accord avec ces données la forme :



D'après les données spectrales la disposition des molécules dans le réseau est entièrement différente dans la chloro-3 pyridazone-6 (fig. 3). Dans le spectre de ce corps il y a deux bandes carbonyles intenses : à 1 673 cm^{-1} (groupement C = O libre) et à 1 650 cm^{-1} (groupement C = O lié, analogue quant à sa position à la bande C = O dans la pyridazone-6). Dans les régions des fréquences plus élevées on observe également deux bandes de liaisons NH — 3 470 cm^{-1} (N — H libres) et 2 800 cm^{-1} (groupements N — H liés). Il en résulte que pour une partie des molécules a lieu une formation des liaisons hydrogène du type C = O ... H — N, tandis qu'une autre partie des molécules ne participe pas à la formation des liaisons hydrogène.

Outre une telle représentation sur la structure mixte des molécules de I, une autre structure pourrait rendre compte des données spectrales encore qui serait caractérisée par une ionisation interne totale de chaque groupement carbonylamide avec conservation des atomes d'hydrogène près des azotes du cycle.

Dans ce cas les molécules auraient dû former dans les cristaux un réseau spatial complexe.



Avec une telle structure on aurait dû observer également l'analogie du spectre de I avec celui de la diméthoxy-3,6 pyridazine, la présence des bandes dans le domaine 2 500-2 800 cm^{-1} (système des liaisons N^+ — H ... O^-) et l'absence de bandes carbonyles nettes.

Cependant une telle structure est exclue par les données obtenues pour l'analogue S de I — la dimercapto-3,6 pyridazine.

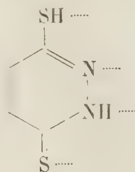
Si dans la molécule de I l'atome d'hydrogène se trouve sur l'azote et s'il est lié par une liaison hydrogène (dernière variante examinée de la structure), il faudrait s'attendre dans le passage de l'analogue O à l'analogue S à une diminution de la stabilité de la liaison hydrogène (la liaison — H ... S — étant plus faible que — H ... O —). Dans ce cas la bande correspondante aux liaisons N — H devrait se déplacer de la région 2 500-2 600 cm^{-1} dans l'analogue O vers les grandes fréquences dans l'analogue S.

Par contre si la représentation examinée ci-dessus de la structure mixte hydroxy-oxo de I d'après laquelle l'hydrogène est lié à l'oxygène et forme une liaison oxygène du type O — H ... O est juste, on devrait observer dans l'analogue S une bande caractéristique de la liaison S — H (2 500-2 600 cm^{-1}) mais déplacée du côté des basses fréquences par suite de la formation des liaisons hydrogène. Par conséquent dans ce cas on devrait s'attendre lors du passage à l'analogue S à un déplacement de la bande du domaine de 2 540 cm^{-1} vers le domaine des fréquences plus faibles.

Lors de l'examen du spectre de la dimercapto-3,6 pyridazine (fig. 3) une bande intense dans la région de 2 350 cm^{-1} attire immédiatement l'attention qui ne peut être attribuée qu'au groupement SH ... S. Le déplacement plus grand de la fréquence par rapport à sa valeur habituelle (2 500-2 600 cm^{-1}) témoigne de la présence dans ce composé aussi, d'une forte polarisation et d'une forte liaison hydrogène. Comme dans le cas de I, les atomes d'hydrogène liés à l'azote participent aux liaisons hydrogènes (bandes 3 115, 2 920, 2 840 cm^{-1}). La bande étroite à 1 570 cm^{-1} correspond selon toute probabilité aux doubles liaisons conjuguées du cycle (elle est analogue à

la bande 1 597 cm⁻¹ dans les dérivés oxy-méthylés), tandis qu'on peut attribuer au groupement C = S les bandes 1 470 cm⁻¹ ou 1 368 cm⁻¹.

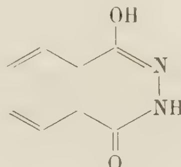
Le spectre de la dimercapto-3,6 pyridazine conduit à attribuer à cette molécule une structure de la forme de la mercapto-3 thiopyridazone-6.



tandis que I doit avoir une structure de la forme de la hydroxy-3 pyridazone-6, comme cela a déjà été exposé ci-dessus.

En passant au deuxième composé étudié — la *p*-dihydroxyphtalazine (II), il faut remarquer que tout en ayant le même système de liaisons dans la partie hétérocyclique de la molécule, II apparaît comme un composé dont les données spectrales peuvent être interprétées beaucoup plus facilement.

Comme nous l'avons déjà indiqué [1], dans le spectre de II et contrairement à I se trouve présente une bande d'absorption intense de C = O. La position (1 660 cm⁻¹) de cette bande ainsi que la ressemblance entre le spectre de II et celui de méthoxy-1 phtalazone-4 (fig. 2) indiquent une structure mixte hydroxy-oxo de II



La présence de la bande C = O dans le spectre exclut entièrement pour ce composé la forme dioxo ; d'autre part la configuration dioxo ne peut guère s'accorder avec la grande différence entre les spectres de II et de la diméthyl-2,3 phtalazdione-1,4 (fig. 2).

Donc la structure moléculaire de II (hydroxy-1 phtalazone-4) est analogue à la structure des molécules de I (hydroxy-3 pyridazone-6).

Cependant, contrairement à I, les molécules de II ne subissent pas une polarisation aussi grande par suite de liaisons intermoléculaires et il est très probable que le caractère même des liaisons hydrogène intermoléculaires est ici différent. La présence d'un deuxième noyau condensé dans la molécule semble empêcher la disposition des molécules l'une par rapport à l'autre, de la manière examinée ci-dessus pour I et à juger d'après la fréquence de la bande C = O (1 660 cm⁻¹), le caractère des liaisons hydrogène dans II est le même que celui dans la monooxyphtalazine (phtalazone).

Comme on n'observe pas dans les spectres les bandes de groupements O — H et N — H libres, il est évident que les uns et les autres participent à la formation des liaisons hydrogène.

Toutes les données examinées jusqu'à présent se rapportaient aux corps se trouvant à l'état solide cristallisé.

Dans la mesure où la structure des composés étudiés dans ces conditions est conditionnée (tout au moins dans le cas de la pyridazine) par des liaisons hydrogène fortes, on pourrait admettre qu'en solution, où une telle « interaction hydrogène » est généralement affaiblie, les corps puissent avoir également une autre structure, correspondant à d'autres formes tautomères possibles.

Une étude directe des spectres infrarouges des solutions s'est avérée pratiquement impossible à cause de la très faible solubilité (à froid) de la plupart des composés étudiés (surtout des dérivés dihydroxy eux-mêmes) dans tous les solvants. Pour cette raison et en vue de l'étude de la structure des molécules I et II en solutions, on a utilisé des spectres ultraviolets pouvant être obtenus même avec des solutions de très faible concentration.

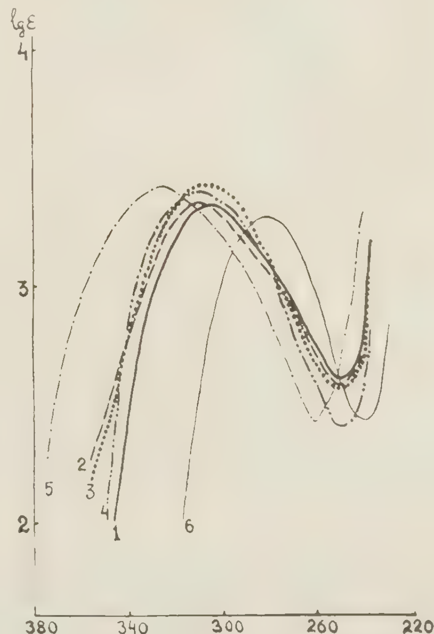


Fig. 4. — Spectres ultraviolets d'absorption : 1. *p*-dihydroxypyridazine (hydroxy-3 pyridazone-6) ; 2. methoxy-3 pyridazone-6 ; 3. méthyl-1 hydroxy-3-pyridazone-6 ; 4. méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6 ; 5. diméthyl-1,2 pyridazdione-3,6 ; 6. diméthoxy-3,6 pyridazine (tous en solution alcoolique).

En confrontant les spectres ultraviolets de différents dérivés de la hydroxy-3 pyridazone-6 (fig. 4),

on voit clairement que la bande d'absorption de I (λ_{max} = 305 mμ) est située dans le même domaine où se trouvent les bandes d'absorption des dérivés hydroxy-oxo mixtes : méthoxy-3 pyridazone-6 (λ_{max} 308 mμ), méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 (λ_{max} 306 mμ) méthyl-1 méthoxy-3 pyridazone-6 (λ_{max} 310 mμ). Cette bande diffère notablement par sa position aussi bien des bandes de la diméthoxy-3,6 pyridazine (λ_{max} 282 mμ) et de la dichloro-3,6 pyridazine (λ_{max} 272 *m*μ) que de la bande du composé dioxo stabilisé, soit du diméthyl-1,2 pyridazdione-3,6 (λ_{max} 324 mμ). Ces données sont en accord avec celles du travail ([4]).

Nous avons procédé à la confrontation analogue pour II (hydroxy-1 phtalazone-4) et ses dérivés méthylés et certains autres (fig. 5). On y observe

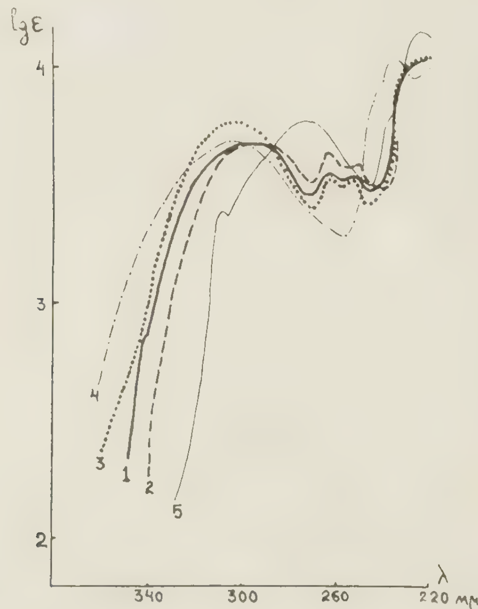


Fig. 5. — Spectres ultraviolets d'absorption : 1. *p*-dihydroxy-phtalazine (hydroxy-1 phtalazone-4) ; 2. méthoxy-1 phtalazone-4 ; 3. méthyl-3 hydroxy-1 phtalazone-4 ; 4. diméthyl-2,3 phtalazdione ; 5. méthoxy-1 chloro-4 phtalazine (tous en solutions alcooliques).

également l'analogie du spectre de II avec les spectres des dérivés hydroxy-oxo mixtes ; cependant il n'est pas possible de tirer de cette confrontation une conclusion aussi nette que pour I, car le composé ayant la forme dioxo stabilisé le diméthyl-2,3 phtalazdione-1,4, possède un spectre relativement voisin de ceux des dérivés mixtes.

Il résulte des spectres ultraviolets qu'aussi bien dans les solutions qu'à l'état cristallisé, I serait une hydroxy-3 pyridazone-6 et II probablement une hydroxy-1 phtalazone-4, quoique pour ce dernier a forme dioxo ne peut pas être entièrement éliminée.

Cependant la conclusion concernant la structure mixte dans les solutions aussi bien de l'un que de l'autre composé s'accorde bien avec les résultats du titrage potentiométrique de I et II et de leurs dérivés O- et N-méthyliques (voir fig. 6).

Lors du titrage potentiométrique (*) des dérivés O-méthyliques (méthoxy-3 pyridazone-6 et méthoxy-1-phtalazone-4) par une solution de NaOH, on n'observe pas de propriétés acides quelconques de ces composés ; déjà les toutes premières gouttes de la base provoquent une brusque augmentation du pH de la solution (entièrement analogue à celle observable lors de l'addition de la base au solvant pur). A l'occasion du titrage des dérivés N-méthyliques (méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 et méthyl-2 hydroxy-4 phtalazone-1) on observe nettement sur les courbes de titrage un saut brusque du pH dans le domaine des valeurs 8,5-9,5 lors de l'addition d'un équivalent de base par une mole du corps en solution.

Il résulte de ces données que l'hydrogène lié dans ces composés à l'atome d'azote ne manifeste pas de propriétés acides, tandis qu'en même temps celui lié à l'oxygène (dans le hydroxyle) est apte à la dissociation et peut être facilement titré.

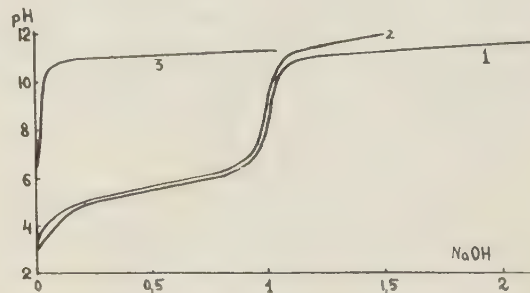


Fig. 6. — Courbes de titrage potentiométrique : 1. *p*-dihydroxy-pyridazine (hydroxy-3-oxypyridazone-6) ; 2. méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 ; 3. méthoxy-3 pyridazone-6. Sur l'axe des abcisses : équivalents NaOH

Lors du titrage potentiométrique de I et II vers un pH égal à 8-9, on observe un brusque saut du pH lors de l'addition d'un équivalent de base pour une mole du corps, les courbes de titrage étant par leur forme tout à fait analogues aux courbes de titrage de méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6 et de méthyl-2 hydroxy-4 phtalazone-1 respectivement. En ajoutant un deuxième équivalent de base, on n'observe plus aucun saut de pH.

Nous considérons ces données comme un témoignage supplémentaire en faveur de la structure hydroxy-oxo des composés étudiés dans les solutions.

(*) Le titrage potentiométrique a été effectué dans un milieu eau-alcoolique en faisant usage du potentiomètre LP-5 à l'électrode en verre.

Nous avons déjà antérieurement examiné les causes de la structure mixte hydroxy-oxo des dérivés dihydroxy de pyridazine et de phtalazine (contrairement à la structure oxo habituellement observée pour de tels dérivés dans la série hétérocyclique) (1).

L'existence des dérivés *p*-dihydroxy de la pyridazine et de la phtalazine sous forme mixte hydroxy-oxo (contrairement aux autres dérivés mono- et polyhydroxyhétérocycliques) est, semble-t-il, conditionnée par les particularités du système des liaisons — CO — NH — NH — CO — rentrant dans le cycle à double liaison.

Nous pensons que les régularités observées sont étroitement liées au caractère acido-basique de l'équilibre tautomère pour la tautomérie des composés α- ou γ-hydroxyhétérocycliques (1).

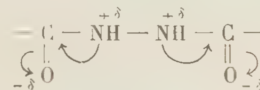
L'application de la théorie de l'équilibre acide-base à la tautomérie (18, 19, 20) conduit à la conclusion que la constante d'équilibre tautomérique est définie en premier lieu par le rapport des constantes de dissociation acide (ou basique) des deux formes tautomères.

Parmi les deux formes tautomères des dérivés hydroxy des hétérocycles, la forme hydroxy doit généralement posséder des propriétés acides bien plus prononcées que la forme oxo, car si la première forme peut être dans une certaine mesure assimilée aux phénols, dont la constante de dissociation est de l'ordre de 10^{-10}, à la forme oxo correspondent les amides pour lesquels la constante de dissociation acide est inférieure de quelques ordres de grandeur (ainsi, par exemple, pour l'acétamide 8.10^{-16}). Il en résulte que l'équilibre tautomérique dans les solutions des dérivés hydroxy de la série N-hétérocyclique doit être fortement déplacé vers la forme lactame (oxo) ; de plus, si l'on tient compte du fait que l'influence du solvant ne peut amener une modification de la constante d'équilibre de plus que d'un ou de deux ordres, la forme lactame (oxo) devra être notablement prépondérante, indépendamment du solvant utilisé. Naturellement les méthodes spectrales habituelles ne permettent pas dans ces conditions de mettre en évidence la présence de la deuxième forme tautomère lactime (forme hydroxy) dont la teneur doit correspondre à $\sim 10^{-3}$-10^{-7}.

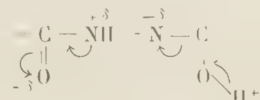
Il semble que pour l'état cristallin on ne puisse parler de l'existence des dérivés oxy hétérocycliques que sous la forme énergétique plus avantageuse oxo, car il est peu probable qu'on puisse admettre une existence simultanée dans le réseau cristallin de deux types de molécules dont l'un soit énergétiquement moins avantageux.

Toutefois un déplacement notable de l'équilibre vers la forme lactime (hydroxy) peut avoir lieu lorsqu'on passe aux composés pour lesquels les propriétés acides sont plus prononcées dans la forme oxy et que dans la forme oxo. Il paraît qu'on observe précisément un cas pareil pour la dioxypyridazine et la phtalazine.

Comme il a déjà été suggéré par ARNDT (5, 6), dans le système des liaisons — CO — NH — NH — CO — et grâce à l'électro-négativité des atomes d'oxygène des groupements C = O, doit avoir lieu l'apparition des charges positives sur les atomes d'azote voisins, ce qui facilite le départ des protons liés à ces atomes.



En conséquence, chaque groupement — CO — NH — se comporte par rapport à l'autre comme un groupement fortement acidifiant. Cela mène en définitive à un accroissement notable de l'acidité de la forme lactame (dioxo) ; il faut croire qu'elle devient supérieure à l'acidité de la forme mixte (hydroxy-oxo). Dans cette dernière et en présence d'un proton près de l'oxygène (résultat d'énolisation de l'un des groupements), la répartition des charges dans la molécule est essentiellement différente, la distribution voisine des charges positives disparaît et le deuxième groupement carbonyle ne présente pas de propriétés acides accrues.



C'est pour cette raison que c'est précisément cette dernière forme qui devient stable et caractéristique pour les corps étudiés.

Il paraît qu'un certain rôle dans la stabilisation de la forme mixte hydroxy-oxo soit joué par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires très stables, ce qui doit avoir une importance toute particulière à l'état cristallin.

Conclusions.

1. Dans le but d'établissement de la structure des dérivés dihydroxy de la pyridazine et de la phtalazine, on a étudié les spectres infrarouges et ultra-violets de ces composés et de la série de leurs dérivés méthylés et halogenés.

2. Il résulte de l'examen des spectres que la *p*-dihydroxy-pyridazine et la *p*-dihydroxyphtalazine ont dans l'état cristallisé et dans des solutions une structure mixte hydroxy-oxo, c'est-à-dire sont respectivement la hydroxy-3 pyridazone-6 et la hydroxy-1 phtalazone-4.

3. Les molécules de l'hydroxy-3 pyridazone-6 (de

même que de la méthyl-1 hydroxy-3 pyridazone-6) forment dans les cristaux des chaînes, dans lesquelles chaque molécule est liée aux deux autres par des liaisons hydrogène particulièrement stables O — H ... O (semblables aux liaisons dans les structures chélatées les molécules subissant dans ces conditions une forte polarisation.

4. Les liaisons hydrogène dans l'hydroxy-1 phtalazone-4 ne conduisent pas à la formation de telles chaînes dans les cristaux et la liaison hydrogène est probablement analogue à celle observée dans la phtalazone-4.

5. La confrontation de différentes propriétés des composés étudiés (temp. de fusion, solubilité, acidité) confirme l'exactitude des représentations avancées concernant leur structure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Iu. N. Chejnker et Iu. I. Pomerancev. — *Zh. fiz. khim.*, 1956, **30**, 79.
(2) Iu. N. Chejnker et S. G. Bogomolov. — *Izv. Ak. Nauk SSSR*, série fiz., nº 6, 1954, 738.
(3) W. Overend, L. Turton et L. Wiggins. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3500.
(4) K. Eichenberger et R. Rometsch. — *Helv. Ch. Acta*, 1954, **37**, 1298.
(5) F. Arndt, L. Loewe et L. Ergener. — *Rev. faculté sc. univ. Istanbul*, 1948, **13 A**, 103.
(6) F. Arndt. — *Rev. faculté sc. univ. Istanbul*, 1944, **9 A**, 19.
(7) R. H. Mizzoni et P. E. Spoerri. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1873.
(8) J. Druey, K. Meier et K. Eichenberger. — *Helv. ch. Acta*, 1954, **37**, 121.
(9) H. D. Drew et H. H. Haft. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 19.
(10) F. M. Rowe et A. Peters. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1334.
(11) D. Radulescu et V. Georgescu. — *Bull. soc. chim.*, 1925, **37**, 889.
(12) J. Druey et B. Ringier. — *Helv. ch. Acta*, 1951, **34**, 205.
(13) H. D. Drew, H. H. Hatt et F. A. Hobart. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 33.
(14) R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff et R. R. Brattain. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1068.
(15) A. E. Martin. — *Nature*, 1950, **166**, 474.
(16) L. Bellamy. — *The Infrared Spectra of complex molecules*, 1954.
(17) R. Lord et R. Merrifield. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **10**, 166.
(18) M. I. Kabachnik. — *Dokl. Ak. Nauk SSSR*, 1952. **83**, 407.
(19) M. I. Kabachnik et S. T. Ioffe. — *Dokl. Ak. Nauk SSSR*, 1953, **91**, 833.
(20) M. I. Kabachnik. — *Ousp. khim.*, 1956, **25**, 137.

N° 14. — HYDROLYSE DE L'ION THORIUM, Th^{4+}

par JEAN LEFEBVRE

[*Institut des Hautes Études de Tunis.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.11.57.)

SOMMAIRE

On peut expliquer le mécanisme de l'hydrolyse des ions Th^{4+} d'une manière relativement simple en superposant à la formation des ions simples $Th(OH)_2^{++}$ et $Th_2(OH)_2^{6+}$ celle de l'ion $Th_5(OH)_{12}^{8+}$ qui rend compte de l'allure des courbes de titrage potentiométrique jusqu'à $n = 2$. La stabilité de ces ions a été déterminée : celle des deux premiers est relativement faible, ce qui explique que la concentration des ions Th^{4+} ne commence à devenir négligable qu'au delà de $\overline{n} = 2{,}4$ (correspondant à la formation complète de l'ion pentacondensé). La concentration des ions Th^{4+} libres est obtenue sans aucune hypothèse accessoire au moyen de la surface potentiométrique [6]. Cette dernière permet également de déterminer le nombre total de particules en solution et donne des résultats en bon accord avec ceux obtenus directement par cryoscopie.

Introduction.

Le mécanisme de l'hydrolyse de l'ion Thorium a déjà été étudié de plusieurs manières; on peut signaler entre autres des mesures de conductivité et thermochimie [1], cryoscopiques [2], potentiométriques [3, 4, 5]. Les faits bien établis sont les suivants :

a) Existence de l'ion Th^{4+} en milieu suffisamment acide.

b) En milieu moins acide, formation de produits d'hydrolyse solubles jusqu'à $\overline{n}$(*) égal environ à 3 (pH correspondant = 4 environ). Les produits formés sont en équilibre avec l'ion simple.

c) Cette hydrolyse dépend à la fois du degré de neutralisation et de la concentration, ce qui prouve que certaines espèces sont condensées.

On peut considérer aussi comme faits bien établis la multitude et la complexité (**) des équilibres en jeu, ce qui explique que des résultats expérimentaux très voisins aient conduit cependant à des conclusions opposées. Témoins les travaux les plus récents de KRAUS [4] et HIETANEN [5] cherchant à interpréter les courbes de titrage du perchlorate de thorium à différentes dilutions. D'après KRAUS, l'existence des espèces $Th(OH)_2^{+2}$ et $Th_2(OH)_2^{+6}$ paraît définitivement établie et il se formerait également des hauts polymères dont la constitution n'est pas précisée. Cependant HIETANEN, interprétant des données acido-basiques semblables, conclut à l'existence d'une suite de polymères : $Th_2(OH)^5{}_3^+$, $Th_3(OH)_6^{+6}$ $Th_4(OH)_9^{+7}$, $Th_5(OH)_{12}^{+8}$, etc..., de formule générale $Th_\alpha(OH)_{3\alpha-3}$ et où on ne voit apparaître aucune des deux espèces précédemment invoquées.

Le seul point commun est l'existence de l'ion thoryle ThO^{++}, mais dans un cas il est monomère, $Th(OH)_2^{++}$, dans l'autre, trimère, $Th_3(OH)_6^{6+}$. D'autres auteurs ont opté pour une forme tétracondensée, $Th_4(OH)_8^{8+}$. On voit donc que les avis sont partagés, non seulement sur le point de savoir s'il existe ou non des espèces monomères, mais aussi sur la condensation et la composition des autres espèces. Plusieurs auteurs se sont même demandé si la condensation au delà de $n = 2$ correspondait à la formation de composés définis. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'appliquer à ces données notre méthode de la surface potentiométrique [6], qui nous a déjà rendu de nombreux services dans l'étude de diverses réactions en solution.

Méthode d'étude.

Le fait que les ions thorium ne possèdent ni spectre d'absorption caractéristique ni potentiel d'électrode réversible n'est pas un obstacle à la détermination de leur concentration. Considérons en effet une courbe de titrage d'ions Th^{4+} par une base forte, c'est-à-dire la courbe du pH mesuré en fonction de $\overline{n}$, nombre de molécules de base forte consommée par atome de Thorium. Elle permet de déterminer

(*) $\overline{n}$ est le nombre de molécules de soude complexée par atome de Thorium.

(**) Il n'existe en particulier sur les courbes de titrage aucun point équivalent permettant d'affirmer à priori la prédominance d'une espèce quelconque.

la surface potentiométrique (*) :

$$S = \int_0^n pH d\overline{n}$$

qui est en relation simple avec la concentration en thorium libre, (Th) (**). On a en effet :

$$S = \overline{n} pH + \log \frac{(Th)}{(Th)_0} + 0{,}43(\overline{N}_0 - \overline{N})$$

En réalité, cette équation renferme une deuxième inconnue qui est le nombre total $\overline{N}$ de particules en solution (à l'exception des ions H^+ ou OH^- libres), mais que l'on peut facilement déterminer en considérant le déplacement des courbes de titrage avec la dilution, car on a :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \overline{N}_0 - N$$

où V est le volume de solution (en litres) contenant au départ un atome-gramme de thorium.

Les courbes de titrage montrent qu'en milieu suffisamment acide, l'hydrolyse des ions thorium est négligeable puisque, dans ces conditions, la quantité de soude complexée, $\overline{n}$, tend vers zéro. On dispose donc d'un état de référence simple ($n = 0$) où l'on connaît la concentration en thorium libre et le nombre total de particules :

$$(Th)_0 = \frac{1}{V} \quad \text{et} \quad \overline{N}_0 = 1$$

En utilisant de plus la surface réduite $S_r = \overline{n}pH - S$ les formules précédentes deviennent :

$$S_r = -\log V(Th) - 0{,}43(1 - \overline{N}) \tag{1}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = 1 - N \tag{2}$$

et il s'ensuit qu'à tout moment du titrage on peut évaluer N et (Th) à condition de connaître S_r et $\partial S / \partial \log V$.

La valeur expérimentale de la surface réduite est déterminée facilement par la méthode des trapèzes. Quant à la variation de S avec la dilution, qui donne N, elle se déduit du déplacement des courbes de titrage avec la dilution; sa détermination exacte est d'une grande importance pour l'interprétation correcte de l'hydrolyse du thorium et c'est pourquoi nous allons la considérer avec une attention particulière.

(*) On trouvera de plus amples détails sur la définition, la détermination et les propriétés de cette surface dans le travail mentionné en (6).

(**) Pour simplifier l'écriture, nous n'indiquons pas la charge des ions simples ou complexes, mais il est facile de la rétablir puisque cette étude n'a pour objet que le Thorium tétravalent.

Influence de la dilution.

Dans la limite des dilutions étudiées en potentiométrie qui vont de V = 50 à V = 1 000 (la limite inférieure étant imposée par la nécessité d'une force ionique constante), les courbes de titrage semblent parallèles sur une grande partie de leur longueur. Si de plus on admet, comme l'a fait Hietanen, que pour un $\overline{n}$ donné, et quel que soit $\overline{n}$, le pH varie linéairement avec log V suivant une droite de pente $\frac{1}{3}$, (courbes équidistantes), la surface varie également suivant une loi simple :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \frac{1}{3} n = 1 - \overline{N} \tag{3}$$

Une telle relation conduit au type de complexes prévu par Hietanen : $Q = Th_\alpha(OH)_{3\alpha-3}$ car à partir des relations :

$$\frac{N}{V} = (Th) + \Sigma(Q)$$

$$\frac{1}{V} = (Th) + \Sigma\alpha(Q)$$

$$\frac{n}{V} = 3\Sigma(\alpha - 1)Q$$

on déduit, par élimination de (Th) et (Q) :

$$1 - \frac{\overline{n}}{3} = \overline{N}$$

En réalité on ne peut admettre que les courbes de titrage soient parallèles et équidistantes en tout point; une telle façon de voir est sujette à des critiques aussi bien théoriques qu'expérimentales, lorsque $\overline{n}$ est inférieur à 0,5 ou supérieur à 2.

Examinons ces deux éventualités :

1. *Région* $n \geqslant 2$.

Remarquons tout d'abord que la relation (3) entraînerait au voisinage de $\overline{n} = 3$, où semble se situer un point équivalent, un nombre de particules en solution pratiquement nul. Il faudrait donc admettre en ce point, soit une précipitation totale, ce qui est contraire aux faits observés, soit une condensation extrêmement grande (par exemple de l'ordre de 100) des particules en solution. Cette deuxième hypothèse est également contraire aux données cryoscopiques [2] qui indiquent aux environs de $\overline{n} = 3$ un abaissement faible certes, mais non négligeable puisqu'il est voisin de 0°,20 (*).

(*) Cet abaissement correspond à un degré de condensation égal à 7, car l'abaissement dû à Th^{4+} à la même concentration est égal à 1°,39.

En réalité le désaccord disparaît si on remarque qu'au dessus de $\bar{n} = 2$ les courbes de titrage ne restent pas parallèles, mais tendent à se rapprocher progressivement jusqu'à presque se confondre vers $\bar{n} = 3$. En admettant :

1) que les courbes restent équidistantes, c'est-à-dire que $\frac{\partial pH}{\partial \log V}$ a une valeur indépendante de V;

2) que le non parallélisme se traduit par une variation linéaire de $\frac{\partial pH}{\partial \log V}$ avec $\bar{n}$, les conditions :

$$\frac{\partial pH}{\partial \log V} = \frac{1}{3} \text{ en } \bar{n} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial pH}{\partial \log V} = 0 \quad \text{en } \bar{n} = 3$$

imposent que l'ont ait :

$$\frac{\partial pH}{\partial \log V} = \frac{1}{3}(3 - \bar{n}) \tag{4}$$

Si cette relation est exacte, toutes les courbes expérimentales doivent se confondre en une seule si l'on corrige (*) les pH de $\frac{1}{3}(3 - \bar{n}) \log \frac{V}{200}$. Sur la figure 1 nous avons corrigé les pH mesurés de $\frac{1}{3}(3 - \bar{n}) \log \frac{V}{200}$:

$$\text{pH corrigé} = \text{pH} - \frac{1}{3}(3 - \bar{n}) \log \frac{V}{200}$$

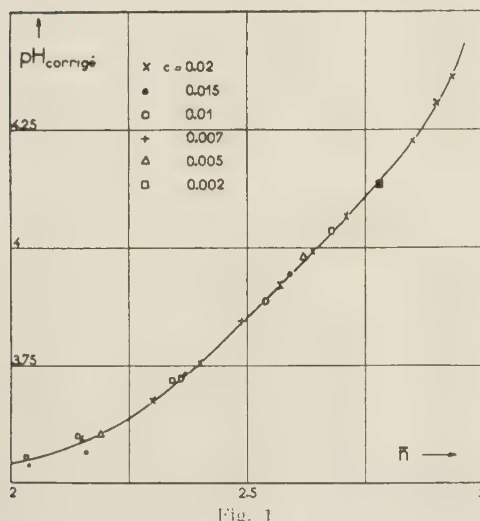


Fig. 1

de façon à rapporter tous les résultats expérimentaux à la dilution moyenne V = 200; bien que V varie de 50 à 1 000, les points expérimentaux tombent tous sur une seule courbe, ce qui justifie la relation (4).

(*) Dans la région $n \geqslant 2$.

Il s'ensuit que l'aire comprise entre $n = 2$ et une valeur donnée de $\bar{n}$ (supérieure à 2) varie avec la dilution suivant la loi :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \int_2^{\bar{n}} \frac{1}{3}(3 - \bar{n})d\bar{n} = \bar{n} - \frac{\bar{n}^2}{6} - \frac{4}{3}$$

Ceci représente la différence entre N_2 et N, nombres de particules en $\bar{n} = 2$ et $\bar{n} > 2$. Or d'après (3), on a $N_2 = 1/3$, d'où finalement :

$$N = -\bar{n} + \frac{\bar{n}^2}{6} + \frac{5}{3}$$

valable pour la région $\bar{n} \geqslant 2$. Cette relation donne pour le nombre de particules en $\bar{n} = 3$ une valeur égale à 1/6, en meilleur accord avec les données cryoscopiques.

2. *Région $\bar{n} \leqslant 0,5$.*

Il existe également une autre région où le pH pour un $\bar{n}$ donné ne varie pas strictement comme $\frac{1}{3} \log V$; c'est celle où $\bar{n}$ est inférieur à 0,5. Si l'on considère les résultats expérimentaux de Kraus qui a étudié particulièrement cette région, on voit par exemple qu'en $\bar{n} = 0,25$, $\frac{\partial \log V}{\partial pH}$ varie de 0,45 pour la concentration la plus forte (0,015) à 0,11 pour une concentration 30 fois plus faible (0,0005). Les dérivées qui figurent dans le tableau ci-dessous ont été calculées à l'aide de la formule :

$$\frac{\partial pH}{\partial \log V} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + 0,0017\,V} \tag{5}$$

car on constate que l'on peut faire passer par les points expérimentaux une courbe d'équation :

$$pH = 1,924 - \frac{1}{2} \log\left(0,0017 + \frac{1}{V}\right)$$

ainsi qu'en témoigne la comparaison entre les valeurs du pH expérimental et du pH calculé :

$\frac{1}{V}$	pH expérimental	pH calculé	$\frac{\partial pH}{\partial \log V}$
0,015	2,81	2,81	0,45
0,007	2,95	2,954	0,40
0,002	3,12	3,14	0,27
0,001	3,21	3,21	0,19
0,0005	3,25	3,25	0,11

Ce n'est donc que pour une concentration égale à 0,005 que la dérivée a pour valeur 1/3. Cette observation est importante car tout le raisonnement de Hietanen est basé sur une équidistance absolue

des courbes, hypothèse qui, nous le voyons, n'est pas vérifiée pour les faibles valeurs de $\bar{n}$, et il s'ensuit que les premiers complexes formés doivent être d'un type différent de celui prévu par Hietanen.

tion. On constate que le nombre de particules complexées, N — V(Th), est égal en moyenne à 0,125 c'est-à-dire à la moitié de la quantité de soude consommée (0,25), d'où l'existence de complexes

TABLEAU I.

1/V	0,015	0,007	0,002	0,001	0,0005	0,00025
$\bar{N}$	0,888	0,9	0,983	0,954	0,972	0,984
— log V(Th)	0,111	0,106	0,092	0,083	0,075	0,070
$\bar{N}$ — V(Th)	0,114	0,117	0,124	0,128	0,131	0,133
1 — V(Th)	0,226	0,217	0,191	0,174	0,159	0,149
log P		0,77	0,07	— 0,25	— 0,57	— 0,86

Nous allons donc diviser notre étude en trois parties correspondant aux divers modes de déplacement des courbes de titrage :

a) Région comprise entre $\bar{n} = 0$ et $\bar{n} = 0,5$ où les courbes sont sensiblement parallèles mais non équidistantes.

b) Région comprise entre $\bar{n} = 0,5$ et $\bar{n} = 2$ où les courbes sont parallèles et équidistantes.

c) Région comprise après $\bar{n} = 2$ où les courbes sont équidistantes mais non parallèles.

Étude de la zone n ⩽ 0,5.

Dans cette région les courbes de titrage ont une forte courbure d'allure logarithmique; on a effectivement constaté qu'entre $\bar{n} = 0$ et $\bar{n} = 0,25$ le pH peut être représenté par l'expression :

$$\mathrm{pH} = 0,58 \log \bar{n} + \mathrm{K}$$

K étant une fonction de V mais non de $\bar{n}$. Ceci donne pour la surface S_r :

$$S_r = \int_0^n \bar{n}\, d\mathrm{pH} = 0,43 \times 0,58\, \bar{n} \qquad (6)$$

Cette surface est pratiquement indépendante de la dilution. De même si on considère que les courbes de titrage pour $\bar{n} \leqslant 0,25$ sont sensiblement parallèles, on a pour la variation de S avec la dilution :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = -\frac{\partial S_r}{\partial \log V} + \bar{n}\frac{\partial\, \mathrm{pH}}{\partial \log V} = \bar{n}\frac{\partial\, \mathrm{pH}}{\partial \log V}$$

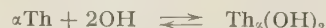
et d'après (5) :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \frac{\bar{n}}{2}\ \frac{1}{1 + 0,0017\, V} \qquad (7)$$

On dispose alors de toutes les données nécessaires à la détermination du nombre total de particules (relations 2 et 7) et de la quantité de thorium libre (relations 1 et 6).

Les résultats sont indiqués dans le tableau I pour $n = 0,25$ (*) et différentes valeurs de la dilu-

du type $Th_\alpha(OH)_2$:



$$\alpha \mathrm{Th} + 2\mathrm{OH} \rightleftarrows \mathrm{Th}_\alpha(\mathrm{OH})_2$$

Par contre la quantité de thorium complexé, 1 — V(Th), n'est pas dans un rapport simple et constant avec le nombre de particules complexées, mais varie entre 1 et 2, ce qui rend vraisemblable l'existence de deux complexes, $Th(OH)_2$ et $Th_2(OH)_2$. On le confirme facilement par l'étude du rapport :

$$P = \frac{1 - \bar{N}}{\bar{N} - V(\mathrm{Th}) - (1 - \bar{N})}$$

qui, si l'hypothèse précédente est exacte, doit être égal à $\frac{[\mathrm{Th_2(OH_2)}]}{[\mathrm{Th(OH)_2}]}$ (**), donc proportionnel à (Th). La figure 2 où log P est représenté en fonction de log (Th) donne effectivement une droite de pente

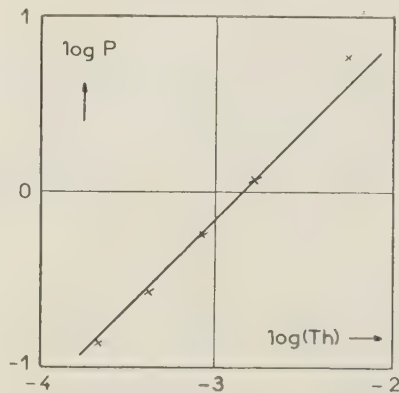


Fig. 2.

(*) Nous nous sommes assuré que les autres valeurs de n (inférieures à 0,5) donnaient des renseignements analogues à ceux rapportés ici pour $\bar{n} = 0,25$.

(**) On a en effet :

$$\frac{1}{V} - \frac{\bar{N}}{V} = (\mathrm{Th}) + [\mathrm{Th(OH_2)} + 2[\mathrm{Th_2(OH)_2}] - [(\mathrm{Th}) + [\mathrm{Th(OH)_2}] + [\mathrm{Th_2(OH_2)}] = [\mathrm{Th_2(OH)_2}]$$

et

$$\frac{N}{V} - (\mathrm{Th}) - \left(\frac{1}{V} - \frac{N}{V}\right) = [\mathrm{Th(OH)_2}] + [\mathrm{Th_2(OH_2)}] - [\mathrm{Th_2(OH_2)} = [\mathrm{Th(OH)_2}]$$

1. Pour log P = 0 on a log (Th) = — 2,86, valeur donnant la différence entre les pK des deux complexes :

$$(8)\qquad \frac{[Th(OH)_2](H^+)^2}{(Th)} = K_1, \frac{[Th_2(OH)_2](H^+)^2}{(Th)^2} = K_2$$

on trouve $pK_1 = 7{,}42$ et $pK_2 = 4{,}56$, valeurs très voisines de celles trouvées par KRAUS par approximations successives ($pK_1 = 7{,}47$ et $pK_2 = 4{,}58$).

Zone comprise entre $\bar{n} = 0{,}5$ et $\bar{n} = 2$.

Nous allons nous borner dans cette région à l'examen d'une seule dilution puisque toutes les courbes se déduisent les unes des autres par simple translation et que par conséquent la variation du nombre de particules simples ou complexes ne dépend pratiquement pas de V (*). L'étude de la dilution moyenne V = 200 présente l'intérêt de la simplicité car la dérivée $\frac{\partial pH}{\partial \log V}$ est constamment égale à $\frac{1}{3}$ (y compris dans la zone entre $\bar{n} = 0$ et $\bar{n} = 0{,}5$), ce qui permet d'utiliser la relation (3) donnant $\bar{N}$. Les valeurs de pH sont celles de Kraus que l'on a ramenées sur une seule courbe au moyen de l'expression :

$$pH' = pH + \frac{1}{3} \log \frac{200}{V}$$

On en déduit les valeurs de S_r indiquées dans le tableau II, puis celles de V(Th) (relation 1) ainsi que les concentrations de $Th(OH)_2$ et $Th_2(OH)_2$ car on peut comparer :

— le nombre de particules restantes :

$$R_{\bar{N}} = \bar{N} - V[(Th) + Th(OH)_2 + Th_2(OH)_2]$$

aux quantités correspondantes de thorium et de soude consommés :

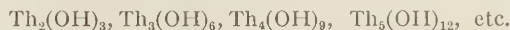
$$R_{Th} = 1 - V[(Th) + Th(OH)_2 + 2Th_2(OH)_2]$$
$$R_{OH} = \bar{n} - V[2Th(OH)_2 + 2Th_2(OH)_2]$$

Le résultat assez inattendu est qu'il n'existe qu'un seul complexe supplémentaire dans toute cette large zone, car les rapports R_{Th}/R_N et R_{OH}/R_{Th} restent pratiquement constants. Leurs valeurs sont respectivement 5 et 2,4, ce qui correspond à la formation du composé :



$$Th_5(OH)_{12}$$

du type prévu par Hietanen. Il existe cependant une différence importante entre nos résultats et ceux de cet auteur puisque nous ne trouvons qu'un seul complexe du type $Th\alpha OH_{3\alpha-3}$. Par conséquent, à la suite de complexes à condensation régulièrement croissante de Hietanen :



$$Th_2(OH)_3, Th_3(OH)_6, Th_4(OH)_9, Th_5(OH)_{12}, \text{ etc.}$$

se trouve substituée une série présentant une forte discontinuité :



$$Th(OH)_2, Th_2(OH)_2 \text{ et } Th_5(OH)_{12}$$

et constituant en quelque sorte une synthèse des interprétations de KRAUS et HIETANEN.

TABLEAU II

$\bar{n}$	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
pH	3,14	3,21	3,265	3,32	3,375	3,45	3,545
S_r	0,112	0,153	0,20	0,262	0,34	0,465	0,66
V(Th)	0,653	0,547	0,452	0,361	0,277	0,191	0,112
$V[Th(OH_2)]$	0,047	0,055	0,058	0,060	0,059	0,058	0,052
$V[Th_2(OH)]_2$	0,112	0,109	0,096	0,078	0,060	0,040	0,021
R_N	0,02	0,039	0,061	0,084	0,104	0,128	0,149
R_{Th}	0,076	0,18	0,298	0,423	0,544	0,671	0,794
R_{OH}	0,182	0,422	0,692	0,974	1,262	1,554	1,854
$R_{Th}/R_{\bar{N}}$	3,8	4,6	5	5	5,2	5,2	5,3
R_{OH}/R_{Th}	2,4	2,35	2,32	2,3	2,32	2,32	2,33
$\log \frac{F}{(H^+)3}$	8,57	9,17	9,55	9,87	10,15	10,46	10,83
$\log \frac{(Th)}{(H^+)3}$	6,935	7,068	7,15	7,217	7,268	7,332	7,38

(relations 8). Avec ces données il est facile d'identifier les nouvelles espèces qui peuvent se former

(*) Cela résulte immédiatement de l'application des formules (1) et (2) à des courbes de titrage parallèles et équidistantes entre $\bar{n} = 0{,}5$ et $\bar{n} = 2$.

On peut alors se demander comment une pente de 1/3 (pour la variation du pH avec log V) est compatible avec l'existence des complexes $Th(OH)_2$ et $Th_2(OH)_2$, d'un type non prévu par Hietanen. Il est facile de répondre en considérant le tableau II. Le rapport entre les concentrations de $Th_2(OH)_2$ et

$Th(OH)_2$ est en effet voisin de 2 pendant une bonne partie du titrage si bien que cet ensemble satisfait à la relation :

$$1 - \frac{\bar{n}}{3} = \bar{N}$$

au même titre que les complexes de type Hietanen. Lorsque le rapport entre les concentrations de $Th_2(OH)_2$ et Th $(OH)_2$ devient par trop différent de 2 (au-dessus de $\bar{n} = 1{,}25$), la proportion de $Th_5(OH)_{12}$ est alors suffisante pour que leur influence devienne négligeable.

On peut encore confirmer les résultats précédents par une méthode consistant à éliminer à priori les complexes mono- et bicondensés. La fonction :

$$F = \bar{n} - 2[\bar{N} - V(Th)]$$

que l'on peut calculer à partir des données du tableau II, satisfait à cette condition puisqu'elle ne renferme aucun des complexes renfermant deux OH dans leur molécule. S'il existe un complexe du type $Th\alpha(OH)_{3\alpha-3}$, on doit avoir :

$$F = (3\alpha - 5)\ V[Th_\alpha(OH)_{3\alpha-3}] = (3\alpha - 5) V\, k \frac{(Th)^\alpha}{(H^+)^{3\alpha-3}}$$

ou

$$\frac{F}{(H^+)^3} = k' \left[\frac{(Th)}{(H^+)^3}\right]^\alpha$$

Effectivement en portant log $\frac{F}{(H^+)^3}$ en fonction de log $\frac{Th}{(H^+)^3}$ (fig. 3); on obtient une droite de pente 5, correspondant bien à la valeur de α attendue

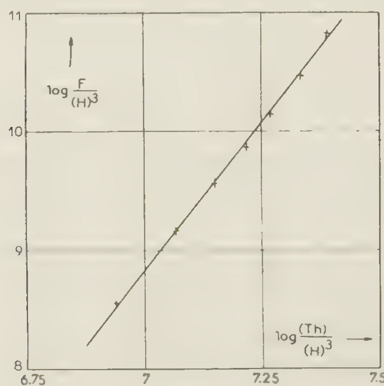


Fig. 3.

pour le complexe $Th_5(OH)_{12}$. On en déduit aussi sa constante de dissociation pK = 29,5.

Étude de la zone n > 2.

La troisième région où n varie entre 2 et 3 n'est pas facile à interpréter car il faudrait pour l'étudier avec certitude une précision que les méthodes expérimentales actuelles n'ont pas encore atteinte. A cela peut s'ajouter une dérive du potentiel mesuré, provenant de ce que l'on approche la zone où commencent à se produire des phénomènes de précipitation.

Étant donné que le complexe $Th_5(OH)_{12}$ devrait donner un point équivalent en $\bar{n} = 2{,}4$, alors que les courbes de titrage indiquent que ce point est repoussé vers $\bar{n} = 3$, on peut affirmer que, dans cette zone, l'espèce pentacondensée disparaît progressivement pour faire place à d'autres espèces. Si on admet qu'en $\bar{n} = 3$, le nombre de particules est moitié moindre qu'en $\bar{n} = 2$, ainsi que l'indiquent aussi bien la cryoscopie que le resserrement progressif des courbes potentiométriques, on a

$$N = \frac{1}{3} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{6}.$$

ce qui pourrait faire croire à l'existence du complexe hexacondensé :



$$[Th(OH)_3]_6$$

En réalité, il est facile de voir qu'une diminution très faible du nombre de particules, telle que 0,01 (correspondant à la précision des déterminations) augmente la condensation d'une unité, ce qui rend tout aussi vraisemblable l'existence d'un complexe heptacondensé :



$$[Th(OH)_3]_7$$

Dans ces conditions il est bien évident que les calculs que l'on peut effectuer dans cette région ne peuvent conduire qu'à une interprétation assez lâche des faits et c'est dans cet esprit qu'il faut lire le tableau III où l'on a évalué les quantités de réactifs complexés après défalcation des espèces déterminées précédemment. On y voit par exemple en $\bar{n} = 2{,}3$ un nombre de particules restantes R_N de 0,047 auquel correspond un nombre R_{Th} d'atomes de Thorium de 0,407. On en déduit que la condensation en thorium du complexe formé est de $\frac{0{,}41}{0{,}05} \sim 8$,

TABLEAU III

$\bar{n}$.....	2,3	2,5	2,65	2,8	2,9
—	—	—	—	—	—
pH	3,67	3,85	4	4,16	4,30
S_r	0,945	1,378	1,764	2,20	2,599
N	0,248	0,208	0,187	0,173	0,168
V(Th)	0,053	0,019	0,008	0,003	0,001
$V[Th(OH)_2]$	0,044	0,036	0,029	0,022	0,017
$V[Th_2(OH)_2]$	0,009	0,0025	0,001	—	—
$V[Th_5(OH)_{12}]$	0,096	0,078	0,052	0,027	0,013
$R_{\bar{N}}$	0,05	0,073	0,097	0,121	0,137
R_{Th}	0,41	0,55	0,70	0,84	0,92
R_{OH}	1,04	1,49	1,97	2,43	2,71
R_{Th}/R_N	8	7,4	7	7	6,7
R_{OH}/R_{Th}	2,6	2,7	2,8	2,9	3

mais il pourrait tout aussi bien s'agir d'une condensation de 7 si on admet l'erreur de 0,01 sur le nombre de particules restantes R_N; pour les plus grandes valeurs de $\bar{n}$, donc de R_N, l'erreur relative est un peu plus faible puisque l'erreur absolue sur R_N doit rester à peu près constante (et égale à 0,01); c'est $\bar{n} = 2$. En ce point, la concentration en thorium libre (ainsi que celle de $Th(OH)_2$) est loin d'être négligeable, ce qui explique que l'on ait plusieurs fois conclu à l'existence de complexes moins condensés tel $Th_4(OH)_8$. En réalité le complexe ayant cette composition existe bien, mais sous forme mono-

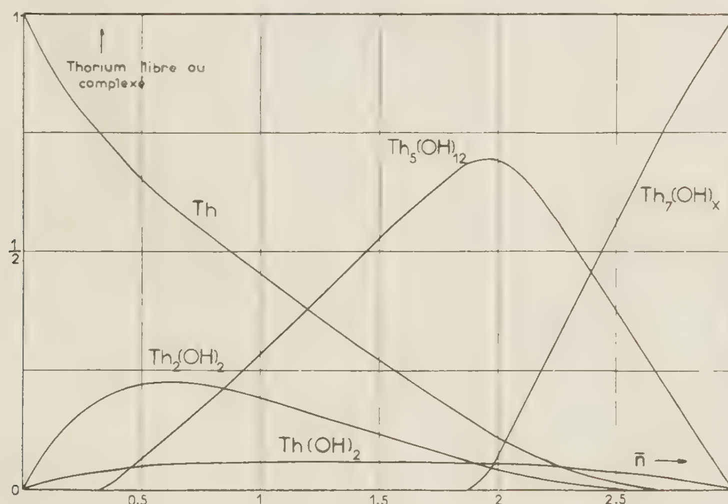


Fig. 4

probablement la raison pour laquelle on voit le degré de condensation décroître légèrement et tendre vers 7. On peut donc conclure que dans cette région le thorium se trouve complexé sous une forme environ heptacondensée. Quant à la composition du complexe, que nous exprimons par le rapport R_{OH}/R_{Th}, elle paraît varier de façon continue puisqu'on observe tous les degrés intermédiaires entre 2,6 et 3. C'est pourquoi nous nous contenterons d'une formule assez vague $Th_7(OH)_x$ où x peut prendre différentes valeurs entre 18 et 21 et où la condensation en thorium ne doit être considérée que comme une valeur approchée.

Répartition des complexes et conclusion.

Nous pouvons maintenant rassembler les résultats de cette étude sur un graphique donnant la répartition du thorium hydrolysé sous ses différentes formes, ce qui a été fait sur la figure 4 pour la dilution V = 200. On constate que le complexe pentacondensé atteint sa concentration maxima vers condensée, $Th(OH)_2$, et ne présente qu'une stabilité assez faible par rapport à $Th_5(OH)_{12}$. Ce dernier est donc le complexe prédominant et sa formation suffit à rendre compte, jusqu'à $\bar{n} = 2$, de la diminution progressive du nombre de particules en solution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Chauvenet et J. Tonnet. *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 701.
E. Chauvenet et Souteyrand-Franck. — *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 1128.
(2) P. Souchay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 143.
(3) R. Schaal et J. Faucherre. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **47**, 927; *Compt. Rend.*, 1947, **225**, 118.
J. Fauchrre. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 253.
(4) K. A. Kraus et R. W. Holmberg. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 325.
(5) S. Hietanen. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 1626.
(6) J. Lefebvre. — *J. Chim. Phys.*, 1957, 553; *Comptes rendus*, 1955, **241**, 1037.

N° 15. — LES CONSTANTES DE VITESSE ELÉMENTAIRES DE QUELQUES REACTIONS DE CHLORURATION ATOMIQUES

par Paul GOLDFINGER

[*Laboratoire de Chimie Physique I, Université libre de Bruxelles.*]

(Manuscrit reçu le 17.12.57.*)*

SOMMAIRE

Les photochlorurations du tétrachloréthylène et du pentachloréthane sont des réactions par atomes et radicaux libres dont le mécanisme peut être indiqué sans ambiguité. 18 paramètres expérimentaux de la forme $\log k = B/T + A$ permettent non seulement de calculer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence des 8 étapes élémentaires qui déterminent ce mécanisme, mais aussi d'effectuer de nombreux recoupements. On discute la signification des énergies et des entropies d'activation et l'utilité d'appliquer les techniques employées à d'autres halogénations.

Introduction.

La propriété des N-halogenimides telles que la N-bromosuccinimide



$$\begin{matrix} CH_2 - C = O \\ | \quad\quad\quad \rangle N.Br, \\ CH_2 - C = O \end{matrix} \qquad R - N - X \qquad (I)$$

d'halogéner de manière spécifique des composés allyliques



$$R' - CH_2 - CH = CH - R'' \qquad (II)$$

en position α de la double liaison et de laisser cette dernière intacte est bien connue (1).

Nous avons montré (2) que cette spécificité n'est nullement due à une affinité particulière des halogénimides, d'un de leurs fragments ou dérivés pour une position privilégiée dans le composé allylique; elle résulte au contraire des deux propriétés suivantes :

1) Les halogénimides donnent facilement par dissociation dans un milieu non polaire des atomes d'halogènes :



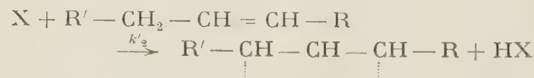
$$R - N - X \rightarrow RN + X \qquad (III)$$

2) Avec un hydracide halogéné ils donnent des molécules d'halogènes :

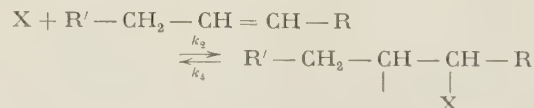


$$RNX + HX \rightarrow RNH + X_2 \qquad (IV)$$

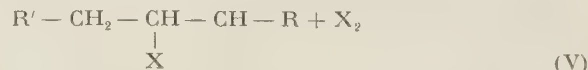
Ces atomes et molécules réagissent alors avec le composé allylique suivant le schéma :



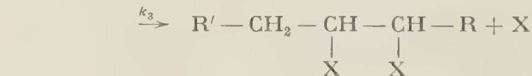
$$X + R' - CH_2 - CH = CH - R \xrightarrow{k'_2} R' - \dot{C}H - CH = \dot{C}H - R + HX$$



$$X + R' - CH_2 - CH = CH - R \underset{k_4}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R' - CH_2 - \underset{|}{C}H - \underset{\underset{X}{|}}{C}H - R$$



$$R' - CH_2 - \underset{\underset{X}{|}}{C}H - CH - R + X_2 \qquad (V)$$



$$\xrightarrow{k_3} R' - CH_2 - \underset{\underset{X}{|}}{C}H - \underset{\underset{X}{|}}{C}H - R + X$$

qui conduit, pour le rapport des vitesses de substitution à celle de l'addition, à l'expression

$$v_a/v_s = k_2/k'_2(1 + k_4/k_3Cl_2) \qquad (VI)$$

On voit donc, que les molécules X_2 fournies par la réaction IV sont immédiatement consommées et maintenues ainsi à une basse concentration : alors, d'après l'équation VI la substitution est favorisée de manière tout à fait prépondérante.

Il s'agit ici d'un exemple typique, qui montre, que le cours d'une réaction complexe ne peut pas en général être connu à partir de la vitesse spécifique de deux ou trois réactions élémentaires, mais qu'il est nécessaire de connaître de manière aussi complète que possible le mécanisme, c'est-à-dire la suite de toutes les réactions.

Cet exemple a été le point de départ de nos recherches sur les réactions d'halogénation. En effet, aussi vraisemblable que paraisse la suite des réactions (V), l'examen approfondi de la littérature montre qu'elle n'est nullement prouvée (3).

Du reste, si on examine soigneusement la litté-

rature des réactions complexes, on remarque que peu de cas sont réellement bien connus. Il n'y a pas de doute, bien entendu, que grâce aux beaux travaux de GEE et BOLLAND [4] dans le domaine des oxydations, de LETORT, NICLAUSE [5] et de leur école dans le domaine des oxydations et des pyrolyses ainsi que dans le domaine des polymérisations [6] on ait effectué de grands progrès au cours des dernières années. Malgré cela, et pour des raisons que l'on pourrait aisément identifier, il subsiste dans tous ces domaines des difficultés et des ambiguités considérables.

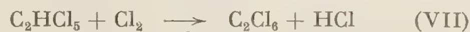
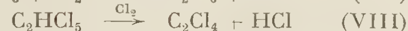
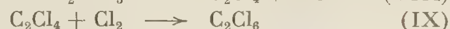
Il nous a semblé que les réactions de photochloruration sont plus simples, qu'il serait possible de les éclaircir dans tous leurs détails et d'arriver à un mécanisme général pour un groupe étendu de réactions. Nous espérions également apprendre de ce fait les propriétés fondamentales de systèmes dans lesquels des réactions compétitives ont lieu et les techniques qu'il faut employer pour les étudier. L'avantage que semblaient nous présenter ces systèmes par rapport à beaucoup d'autres est multiple : par un choix adéquat de la longueur d'onde, le processus primaire d'initiation de la chaîne est identifié sans ambiguité; par un choix adéquat des réactifs, on peut éviter ou identifier facilement des réactions secondaires des produits finaux; par l'utilisation de températures relativement basses, on évite les réactions thermiques des produits initiaux et finaux et on a en main de limiter ou de provoquer la décomposition thermique des intermédiaires.

Bien entendu l'agressivité du chlore et la sensibilité de ses réactions aux impuretés impose de strictes conditions techniques : une évacuation impeccable et strictiment contrôlée (pressions de l'ordre de 10^{-6} mm Hg), l'emploi de vannes spéciales. Par contre les perturbations de ces réactions par la paroi des récipients sont complètement négligeables. Les tableaux II et IV et V qui résument nos résultats montrent que nos prévisions ont été justes et qu'il est possible d'indiquer un mécanisme général des réactions de chloruration et de mesurer de ce fait avec une précision très satisfaisante les nombreuses constantes de vitesse élémentaires qui déterminent le mécanisme de ces réactions. Ce dernier point est d'un intérêt particulier car il nous permet d'examiner les propriétés des complexes transitoires qui déterminent les vitesses des réactions élémentaires.

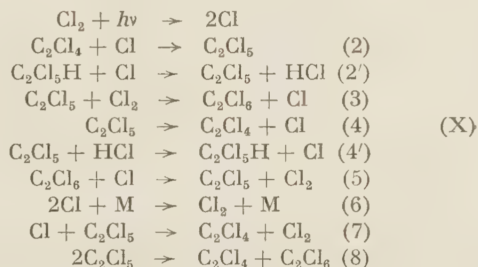
Déjà dans l'état actuel le mécanisme nous semble extrêmement bien établi et nous pouvons prédire le comportement de systèmes simples et compétitifs avec une précision remarquable. Il sera utile toutefois d'étendre encore les mesures pour obtenir un plus grand nombre de données sur des réactions élémentaires. Nous verrons à la fin de cet exposé dans quelles directions nous comptons étendre ces recherches : quelques-unes de ces directions sont assez apparentes, d'autres le sont moins tout en présentant un intérêt considérable.

1) *La photochlororuration du tétrachloréthylène et du pentachloréthane.*

Le premier système que nous avons étudié est celui du pentachloréthane et du tétrachloréthylène. Trois équations stœchiométriques sont possibles


$$C_2HCl_5 + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + HCl \qquad (VII)$$

$$C_2HCl_5 \xrightarrow{Cl_2} C_2Cl_4 + HCl \qquad (VIII)$$

$$C_2Cl_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 \qquad (IX)$$

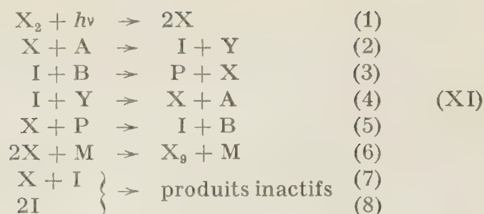
Le produit final de la réaction VII et IX est stable et ne réagit plus, le produit VIII est cependant le produit de départ de la réaction IX. La stabilité des produits dans le domaine de températures envisagé et la simplicité de la stoechiométrie ne sont pas les seules raisons du choix de ces systèmes. Nous avons admis [7] le mécanisme suivant :


$$\left.\begin{array}{lllr} Cl_2 + h\nu & \rightarrow & 2Cl & \\ C_2Cl_4 + Cl & \rightarrow & C_2Cl_5 & (2) \\ C_2Cl_5H + Cl & \rightarrow & C_2Cl_5 + HCl & (2') \\ C_2Cl_5 + Cl_2 & \rightarrow & C_2Cl_6 + Cl & (3) \\ C_2Cl_5 & \rightarrow & C_2Cl_4 + Cl & (4) \\ C_2Cl_5 + HCl & \rightarrow & C_2Cl_5H + Cl & (4') \\ C_2Cl_6 + Cl & \rightarrow & C_2Cl_5 + Cl_2 & (5) \\ 2Cl + M & \rightarrow & Cl_2 + M & (6) \\ Cl + C_2Cl_5 & \rightarrow & C_2Cl_4 + Cl_2 & (7) \\ 2C_2Cl_5 & \rightarrow & C_2Cl_4 + C_2Cl_6 & (8) \end{array}\right. \qquad (X)$$

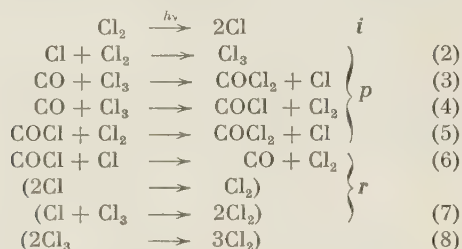
Celui-ci montre, s'il est exact, que les deux systèmes ont un intermédiaire commun, le radical C_2Cl_5, dont les propriétés pourraient ainsi être étudiées en utilisant deux méthodes différentes (2) ou (2′) pour le préparer.

Le mécanisme envisagé est tout à fait analogue au mécanisme proposé depuis longtemps déjà par BODENSTEIN et ses collaborateurs [8] pour des réactions semblables. Il s'en distingue toutefois de manière caractéristique. Il nous semble en effet essentiel d'écrire de manière explicite toutes les réactions de rupture de chaînes qui peuvent avoir lieu dans ce système et non pas de choisir arbitrairement les étapes qui rendraient compte des résultats expérimentaux. Nous avons déjà essayé d'appliquer cette même méthode avec LETORT et NICLAUSE [9] dans le cas des réactions de pyrolyse. Dans le cas des réactions de chloruration, par le choix des longueurs d'ondes de 4047 à 4358 A d'une lampe à mercure, le processus primaire photochimique est assuré sans ambiguité. Si nous réussissons à travailler dans un système exempt d'impuretés et en évitant des réactions de paroi ce mécanisme est même l'une des deux alternatives possibles du système tout à fait général à deux porteurs de chaînes que

l'on peut écrire :



On remarquera que le mécanisme que nous avons admis suppose que $X = Cl$; $A = C_2Cl_4$ ou C_2Cl_5H et $B = Cl_2$ et que l'autre alternative est d'admettre $A = Cl_2$ et $B = C_2Cl_4$ ou C_2Cl_5H. Cette seconde alternative est celle que Rollefson [10] avait proposée pour ces réactions. Nous verrons plus loin que celle-ci est en contradiction avec non résultats expérimentaux. Nous ne développerons pas en détail la preuve qu'un système à trois intermédiaires tel que



admis occasionnellement pour la synthèse du phosgène peut être réfuté également sur les mêmes bases que le système (XI) et qu'il est probablement possible quoique très fastidieux, de développer la même argumentation pour des systèmes à un nombre plus grand d'intermédiaires.

2) *La méthode des concentrations quasi-stationnaires.*

Pour pouvoir tirer des conclusions cinétiques à partir d'un mécanisme complexe comme celui représenté par les équations (X) ou (XI) on applique d'habitude la méthode dite des concentrations quasi-stationnaires; toutefois la justification de cette méthode avait provoqué des controverses [11] qui à notre avis étaient assez futiles. Au cours des dernières années différents auteurs [12] ont discuté cette question de manière très générale et notamment Benson [13] et Magat [14] ont proposé des solutions très satisfaisantes. Nous avons utilisé une méthode qui donne une solution un peu plus complète [15] pour le mécanisme envisagé. En effet, considérons les équations (X); si on néglige la vitesse de la réaction antagoniste (5), ce qu'on peut justifier facilement, la vitesse de la réaction globale est donnée par

$$v = k_3 . Cl_2 . C_2Cl_5 \qquad (XII)$$

D'après la méthode des concentrations stationnaires on calcule alors

$$C_2Cl_5 = I_a^{1/2}/(k_8 + k_7\alpha_s + k_6\alpha_s^2)^{1/2} = I_a^{1/2}/k_t^{1/2}$$

et

$$v_s = k_3Cl_2(I_a/k_t)^{1/2} \qquad (XIII)$$

avec

$$\alpha_s = (k_3Cl_2 + k_4)/k_2C_2Cl_4 \quad \text{ou} \quad k_3Cl_2/k'_2C_2Cl_5H \qquad (XIV)$$

quoique qu'il soit pertinent qu'à l'instant où l'on commence l'éclairage, la concentration de C_2Cl_5 est nulle et qu'au cours de la réaction elle diminue par suite de la diminution de I_a (XIII).

Le problème se résume à la question de savoir si

$$v_st_i - vt_i = v_st_i(1 - v/v_s) = v_st_i(1 - \overline{C_2Cl}_5/C_2Cl_{5s}) \ll \varepsilon \qquad (XV)$$

où ε est l'erreur admise, v_s la vitesse calculée d'après « l'hypothèse de la stationnarité », $\bar{v}$ la vitesse moyenne réelle et t_i le temps qui s'est écoulé jusqu'à la première mesure; $(C_2Cl_5)_s$ est la concentration calculée d'après la méthode des concentrations stationnaires et $\overline{C_2Cl_5}$ la concentration moyenne de C_2Cl_5. Le calcul effectué avec certaines simplifications que l'on peut justifier, donne deux conditions. On a d'abord

$$k_3/k_t \ll 2\varepsilon/0{,}693Cl_2 \qquad (XVI)$$

On voit que cette condition n'est pas très stricte; sa signification intuitive apparaît clairement si on l'énonce, comme l'a fait, il y a déjà trente ans, Christiansen [16], l'avancement de la réaction pendant la durée de vie moyenne de la chaîne ($\mathcal{T}_s$) doit être faible. En effet

$$\mathcal{T}_s = 1/2(I_ak_t)^{1/2} \qquad (XVII)$$

ce qui avec XIII donne

$$v_s\mathcal{T}_s = k_3Cl_2/2k_t \qquad (XVIII)$$

La deuxième condition est que la valeur du rapport $\alpha_s = Cl/C_2Cl_5$ donnée par (XIV) pour l'état stationnaire soit atteinte plus rapidement que les concentrations quasi-stationnaires. On peut montrer que ce sera le cas pour des chaînes longues puisque la durée de vie moyenne d'un porteur de chaîne individuel est petite vis-à-vis du temps entre deux observations :

$$t_i > \mathcal{T}(C_2Cl_5) = 1/(k_3Cl_2 + k_4) \qquad (XIX)$$
$$t_i > \mathcal{T}(Cl) = 1/k_2C_2Cl_4,$$

La durée de vie moyenne de la chaîne est égale à la somme des durées de vies des deux radicaux multipliées par la longueur de la chaîne, il en résulte que si la condition XVI-XVIII est satisfaite, cette deuxième condition l'est nécessairement.

Nous réunissons dans le tableau I le résultat de quelques déterminations des paramètres caractéristiques de réactions d'halogénation qui montrent que les conditions (XVI-XVIII) et (XIX) sont satisfaites dans les cas considérés ici.

soit la possibilité pour une substance de réagir suivant des directions différentes, ou qu'elle soit la compétition de deux réactifs pour un troisième. L'ensemble des équations de vitesse est résumé dans le tableau II.

TABLEAU I

Conditions de stationnarité.

Durées de vie : $\tau_S = 1/2\ I_a^{1/2} k_t^{1/2}$; $\tau_{Cl} = 1/k_2\,(R)$: $\tau_R = 1/[k_3(Cl_2) + k_4]$;

Concentration stationnaire : $(C) = I_a^{1/2}/k_t^{1/2}$

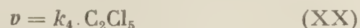
Réaction	Forme de l'équation	Intervalle de température (° K)	Valeurs trouvées aux extrêmes du domaine de température	τ_S	τ_{Cl}	τ_R	(C)
addition basse température							
C_2Cl_4	k_8/k_3	360-430°	$6{,}4.10^3$-$3{,}6.10^3$	10^{-1}	10^{-6}	10^{-3}	2.10^{-9}
C_2Cl_3H		350-410°	$8{,}9.10^3$-$3{,}4.10^3$	10^{-1}	—	3.10^{-4}	2.10^{-9}
addition haute température							
C_2Cl_4	$[k_7k_4/k_2(R)]/k_3$	520-560°	$6{,}9.10^5$-2.10^6	2.10^{-2}	10^{-6}	10^{-6}	4.10^{-10}
CO		300-350°	10^4-$2{,}5.10^4$	10^{-2}	2.10^{-9}	2.10^{-9}	2.10^{-10}
déshydrochloruration							
C_2Cl_5H	$(k_7k_4/k_2')/k_4$	400-470°	$8{,}3.10^3$-$4{,}4.10^3$	2.10^{-2}	10^{-6}	6.10^{-5}	4.10^{-10}

(R) = 2.10^{-3} dans les expériences effectuées dans ce laboratoire; (R) = 10^{-2} dans les expériences effectuées par DAINTON et col. ; $I_a = 10^{-8}$ EINSTEIN l^{-1} sec $^{-1}$ pour toutes les expériences. τ = ordre de grandeur de la durée de vie au milieu de l'intervalle de température considéré.

3) *Conséquences cinétiques.*

On peut donc appliquer à tous les systèmes que nous avons étudiés jusqu'ici l'approximation de la stationnarité et l'erreur que l'on introduit par là est négligeable vis-à-vis des erreurs expérimentales inévitables.

On voit assez facilement que l'application des équations (XII) et (XIII) permet de prévoir des transitions entre différents mécanismes et que notamment le rapport des concentrations des intermédiaires $\alpha_s = Cl/C_2Cl_5$ dépendra fortement de la température par suite de la réaction (X, 4). Pour la même raison à température relativement élevée la photochloruration du pentachloréthane sera remplacée par la réaction de déshydrochloruration (VIII) dont la vitesse est obtenue en remplaçant l'équation (XII) par



$$v = k_4 . C_2Cl_5 \qquad \text{(XX)}$$

et en y introduisant la valeur correspondante de (XIV).

Toute une série de relations cinétiques ont été déduites ainsi pour le tétrachloréthylène, le pentachloréthane, le chloroforme et d'autres dérivés simples du méthane, de l'éthane et de l'éthylène. Nous avons également calculé et vérifié expérimentalement les équations de vitesse qu'il convient d'appliquer aux réactions de compétition, que celle-ci

Grâce aux mesures effectuées en lumière intermittente et aux constantes d'équilibre calculées, il devient possible de calculer un grand nombre de constantes de vitesses élémentaires et comme il apparaît dans le tableau IV, pour le système que nous avons étudié de la manière la plus approfondie, nous possédons 18 ou 20 paramètres expérimentaux (selon que nous tenons compte ou non de quelques séries d'expériences qui ne sont pas entièrement clôturées) pour le calcul de 8 constantes de vitesse élémentaire. Ceci représente une surdétermination du problème, à un point que je ne me souviens pas avoir rencontré pour un autre problème de cinétique chimique, et donne une grande précision et une grande certitude à nos conclusions.

Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus jusqu'ici dans la littérature on remarque la supériorité de notre méthode :

En effet une étude assez complète a été faite de la photosynthèse du phosgène [8, 18]. Toutefois aucun essai n'a été fait pour rechercher les domaines de changement de mécanisme : ruptures en 2COCl, ou en Cl + Cl. SCHUMACHER [19] a étudié toute une série de photochlorurations. Pour les additions il admet en général la rupture radical-radical, sauf dans le cas de l'éthylène pour lequel il admet la rupture radical-atome. En absence de tout essai de considérer un mécanisme « général », nous avons peu de confiance en ce dernier résultat, notamment

à cause du désaccord au sujet des réactions de substitution. Pour ces dernières, SCHUMACHER admet également la rupture radical-radical avec la variante pour le moins étonnante



$$CCl_3 + Cl_2 + CCl_3 \rightarrow 2CCl_4$$

dans le cas du chloroforme. En réalité ce sont des réactions à ordre complexe que nous discuterons dans la section suivante.

Dans l'étude de l'addition du chlore au trichloréthylène DAINTON, LOMAX et WESTON ([20]) ont observé une transition de mécanisme; cependant ils ne se sont pas rendu compte de la complexité des phénomènes (dissociation du radical, réaction radical-atome) et l'ont interprêté comme une rupture atome-atome.

Il apparaît donc déjà ici qu'une révision de beaucoup de données est encore à faire avant d'avoir une vue générale sur ce groupe de réactions délibérément choisi de manière fort restreinte. Notamment les questions mentionnées de manière spécifique ci-dessus sont à l'étude dans ce laboratoire.

Avant de discuter les valeurs de constantes complexes, (tableau IV) et élémentaires (tableau V), il nous semble utile d'intercaler des considérations sur la méthode que nous avons employée pour vérifier les expressions cinétiques et ensuite sur le caractère univoque du mécanisme admis.

4) *Ordres réactionnels complexes.*

On voit dans le tableau II que diverses réactions ont un ordre simple et on comprend que ceci résulte du fait que l'une des trois vitesses de rupture de l'équation XIII est prépondérante : dans tous ces cas nous avons déterminé l'ordre de la réaction par la méthode de van't HOFF dont les avantages ont été démontrés avec tant d'élégance par LETORT ([21]), éventuellement en utilisant l'extension de cette méthode préconisée par POLLAK et van GEEN ([22]).

Dans plusieurs cas cependant les équations de vitesse ont une forme à laquelle on applique parfois la dénomination de « réactions qui n'admettent pas d'ordre ». Je préfère les appeler « réactions d'ordre complexe ». Deux exemples typiques sont les réactions de substitution du chlore au pentachloréthane et au chloroforme :

$$v(C_2HCl_5) = I_a^{1/2}k_3Cl_2/(k_7k_3Cl_2/k'_2C_2HCl_5 + k_8)^{1/2} \quad \text{(XXI)}$$

$$v(CHCl_3) = I_a^{1/2}k''_3Cl_2/k''_7k''_3Cl_2/k''_2CHCl_3 + k''_8)^{1/2} \quad \text{(XXII)}$$

TABLEAU II

Équations cinétiques.

Type de mesure	Equation cinétique	Domaine de température ° K
Addition basse température	$I_a^{1/2}k_8^{-1/2}k_3(Cl_2)$	
$Cl_2 + C_2Cl_4$		360-430°
$Cl_2 + C_2Cl_3H$		350-410°
Réaction de Cl_2 avec le mélange		
$C_2Cl_4 + C_2Cl_5H$		370-390°
Addition à haute température	$I_a^{1/2}[k_7k_4/k_2(R)]^{-1/2}k_3(Cl_2)$ (*)	
$Cl_2 + C_2Cl_4$		520-560°
$Cl_2 + CO$		300-350°
Substitution	$I_a^{1/2}(k_7k_3(Cl_2)/k'_2(RH) + k_8)^{-1/2}k_3(Cl_2)$ (**)	
$Cl_2 + C_2Cl_5H$		370-430°
$Cl_2 + CHCl_3$		240-430°
Déhydrohalogénation	$I_a^{1/2}(k_7k_4/k'_2RH)^{-1/2}k_4$	
C_2Cl_5H		400-470°
Compétition adition substitution	$k_2(C_2Cl_4)/k'_2(RH)(1 + k_4/k_3(Cl_2)]$ (***)	
$Cl_2 + C_2Cl_3H$		370-390°
$Cl_2 + CH_4$		360-400°
$Cl_2 + CH_3Cl$		360-400°
$Cl_2 + CH_2Cl_2$		360-400°
$Cl_2 + CHCl_3$		360-430°
Compétition addition déshydrohalogénation	$k_4k'_2(C_2Cl_5H)k_2 = k_3(C_2Cl_4)(Cl_2)$	
$C_2Cl_4 + C_2Cl_5H$		400-430°
Compétition substitution déshydrohalogénation	$k_3(Cl_2)/k_4$	
C_2Cl_5H		400-430°

(*) R est C_2Cl_4 ou CO respectivement.
(**) RH est C_2Cl_5H ou $CHCl_3$ respectivement.
(***) RH est C_2Cl_5H, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ respectivement.

Nous nous sommes d'abord aperçus de cette situation dans le cas du pentachloréthane. Nous nous attendions en effet à ce que la constante k_8 soit prédominante, comme l'avait admis SCHUMACHER ([23]); en ce cas, l'équation de vitesse pour cette réaction devrait être identique à celle de la réaction d'addition du chlore au tétrachloréthylène à basse température (tableau II). La valeur absolue de la vitesse devrait même être identique : les deux constantes k_3 et k_8 représentant des réactions C_2Cl_5 et de Cl_2 dans lesquelles ne figurent ni le tétrachloréthylène, ni le pentachloréthane. Si d'autre part la rupture k_7 était la plus importante, la vitesse de substitution serait *beaucoup* plus lente que la vitesse d'addition. En réalité la vitesse de substitution est *un peu* plus lente. Le rapport des vitesses dépend un peu du rapport Cl_2/C_2HCl_5. On retrouve une situation analogue dans le cas du chloroforme. La représentation graphique de l'inverse du carré d'équations de la forme de (XXI) ou de (XXII) est donnée dans la figure 1, qui confirme ces mécanismes. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer le rapport $k_3/k_8^{1/2}$. Cette grandeur déterminée dans le cas de la substitution du chlore au pentachloréthane doit, si le mécanisme admis est exact, être identique à la constante de vitesse de la réaction d'addition du chlore au tétrachloréthylène ([24]); l'accord excellent confirme entièrement ce mécanisme et nous confirme dans l'opinion d'attribuer le mécanisme analogue à la photochloruration du chloroforme ([25]).

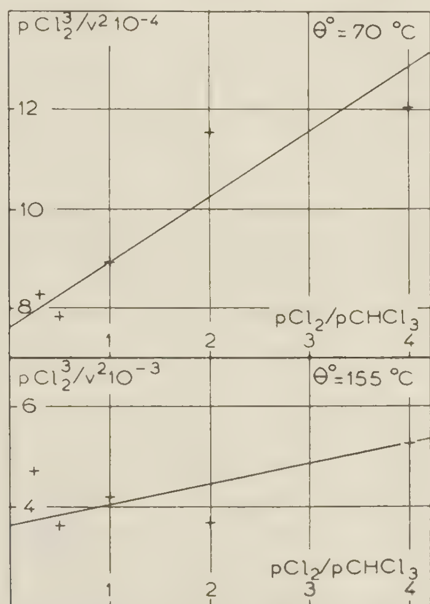


Fig. 1. — Substitution $Cl_2 + CHCl_3$; détermination des constantes complexes k_8/k_3 et k_7/k_2k_3 à 70° C et à 155° C.

Si on essaye de représenter une vitesse réactionnelle de la forme de (XXI) ou de (XXII) par la méthode de van' tHOFF, il faut distinguer, comme l'avait fait LETORT ([21]), l'ordre au cours du temps et l'ordre dans les conditions initiales. On voit en effet que par l'expression

$$\log v = n \log Cl_{2_0}/Cl_2 \qquad \text{(XXIII)}$$

on trouvera une valeur constante pour n au cours du temps si $Cl_2/CHCl_3 = 1$; mais, si ce rapport est plus grand ou plus petit, on trouvera respectivement des valeurs de n croissantes ou décroissantes à mesure que la réaction progresse. La figure 2 en donne un exemple typique.

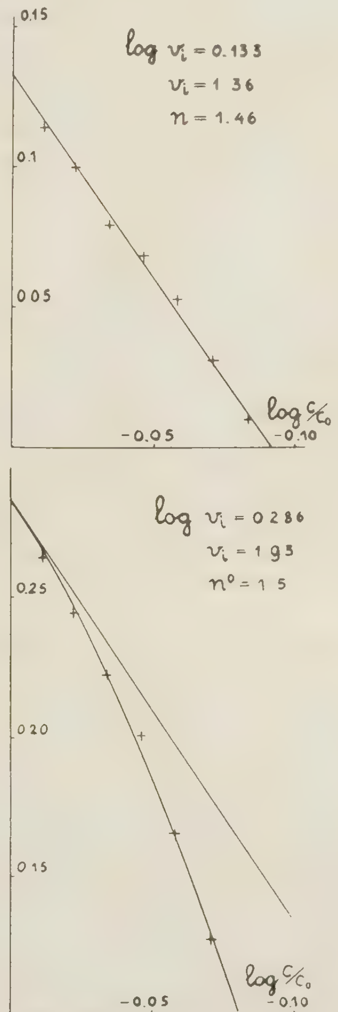


Fig. 2. — Compétition $Cl_2 + C_2Cl_4 + CH_4$; ordres complexes; en haut, ordre par rapport au chlore de l'addition; en bas, de la substitution. Expérience à 360,5° K, $(Cl_2)_0 = 61,5$; $(C_2Cl_4)_0 = 30,1$; $(CH_4)_0 = 29,7$ mmHg.

D'autre part l'ordre calculé pour les conditions initiales donne pour chaque valeur du rapport Cl_2/C_2HCl_5 la valeur constante 3/2, mais pour différents rapports de concentrations les droites $\log v$ sont parallèlement décalées ([24, 25]).

On voit donc que la méthode de van't HOFF est extrêmement utile même dans le cas de réactions « qui n'admettent pas d'ordre » et une application importante de ceci apparaît dans les réactions de compétition. Le tableau III résume les équations de vitesse qu'il faut envisager. Il est intéressant d'examiner 3 cas limites : celui où la rupture des chaînes dans le mélange a lieu par les mêmes réactions que dans l'une des composantes pures, ou par celles qui ont lieu dans l'autre composante pure, ou encore par ce que nous appelons la rupture mixte : rupture de chaîne entre radicaux résultant chacun d'un réactif différent (dans le cas de $CHCl_3 + C_2Cl_4$ par exemple : CCl_3 et C_2Cl_5). Le tableau III montre que la vitesse de l'une ou de l'autre réaction peut rester inchangée ou peut être inhibée dans le mélange, par rapport à la vitesse dans le réactif pur. Dans le cas de la rupture mixte les deux réactifs s'inhibent mutuellement ($CHCl_3 + C_2Cl_4$).

On a proposé déjà antérieurement des équations d'inhibition correctes du point de vue formel, mais il nous semble que c'est la première fois que de telles équations représentent effectivement tous les pas réactionnels réels qui sont de quelque importance. Cette question mérite sans aucun doute d'être approfondie, nous poursuivons son étude et nous espérons pouvoir en rendre compte prochainement.

Nous avons mentionné cette question ici pour souligner l'importance de la détermination d'ordres complexes dans de tels cas et pour montrer que ces déterminations permettent de faire immédiatement un choix entre différents mécanismes.

5) *La non-ambiguité du mécanisme.*

Les deux formes du mécanisme (XI) conduisent dans beaucoup de cas apparemment aux mêmes ordres réactionnels.

Discutons ici ces cas, sans parler des difficultés pour le mécanisme de ROLLEFSON de retrouver chacun des nombreux ordres réactionnels différents que nous avons pu réaliser. Nous essayons, en effet, d'utiliser des arguments positifs, tandis que des arguments négatifs pourraient être réfutés du fait qu'il est toujours possible de trouver un mécanisme alternatif qui rendrait compte des constatations.

Considérons à titre d'exemple les réactions dont la vitesse est représentée par une expression de la forme

$$v = I_a^{1/2} k Cl_2, \qquad \text{où} \qquad k = k_p/k_t^{1/2}.$$

TABLEAU III

Equations de compétition. Exemples d'ordres complexes.

$$v_t = v + v' = \{k_2(R)/[1 + k_4/k_3(Cl)_2)] + k'_2(R'H)\}\ I_a^{1/2}/(k_t/\alpha^2 + k'_t/\beta^2 + k_t^m/\alpha\beta')$$

$\alpha = (Cl)/(R) = k_3(Cl_2)\ [1 + k_4/k_3(Cl_2)]k_2(R)$ $\quad \beta = (Cl)/(RH) = k'_3(Cl_2)/k'_2(RH)$ $\quad \alpha/\beta = (k_2/k'_3)\ [1 + k_4/k_3(Cl_2)^{1/2}][(k'_2)\ RH)/k_2(R)]$

	$v/I_a^{1/2}$	v/v_0	$v'/I_a^{1/2}$	v'/v'_0
a) $k_t/\alpha^2 \gg k'_t/\beta^2 + k_t^m/\alpha\beta$	$k_3(Cl_2)/k_t^{1/2}$	1	$[k'_2(RH)/k_2(R)]\ [1 + k_4/k_3(Cl_2)]\ k_3(Cl_2)/k_t^{1/2}$	$(\alpha/\beta)(k'_t/k_t^{1/2}) \ll 1$
b) $k'_t/\beta^2 \gg k_t/\alpha^2 + k_t^m/\alpha\beta$	$\{k_2(R)/k'_2(RH)\ [1 + k_4/k_3(Cl_2)]\}k'_3(Cl_2)/k'^{1/2}_t$	$(\beta/\alpha)(k_t/k'_t)^{1/2} \ll 1$	$k'_3(Cl_2)/k'^{1/2}_t$	1
c) $k^m_t/\alpha\beta \gg k_t/\alpha^2 + k_t^m/\beta^2$	$\{k_2(R)/k'_2(RH)\ [1 + k_4/k_3(Cl_2)]\}^{1/2}(k_3k'_3)^{1/2}(Cl_2)/k_t^{m1/2}$	$(\beta/\alpha)^{1/2}(k_t/k_t^m)^{1/2} \ll 1$	$\{[k'_2(RH)/k_2(R)][1 + k_4/k_3(Cl_2)]\}^{1/2}(k_3k'_3)^{1/2}(Cl_2)k^{m\,1/2}_t$	$(\alpha/\beta)^{1/2}(k'_t/k^m_t)^{1/2} \ll 1$

a) $n_0 = n'_0 = 3/2$ si $k_4 \ll k_3(Cl_2)$; si $k'_2(R'H)/k_2(R) > 1 : n_t = 3/2;\ n'_t \searrow$

b) $n'_0 = n_0 = 3/2$ si $k_4 \ll k_3(Cl_2)$; si $k'_2(R'H)/k_2(R) > 1 : n_t \nearrow$ $\quad n'_t$ (voir substitution).

c) $n_0 = n_0 = 3/2$ si $k_4 \ll k_3(Cl_2)$; si $k'_2(R'H)/k_2(R) > 1 : n_t \nearrow;$ $\quad n'_t \searrow$

Dans le cas du mécanisme de Bodenstein, que nous considérons comme exact, la constante de vitesse de propagation k_p se réfère à la réaction radical + molécule de chlore. Elle sera donc différente pour différents radicaux. Le tableau V montre qu'il en est bien ainsi d'après les déterminations de Dainton et col. sur le phosgène et sur le trichloréthylène et d'après les nôtres sur le tétrachloréthylène. D'après le mécanisme de Rollefson, il faudrait trouver toujours la même valeur, car il s'agirait dans tous les cas de la réaction atome de chlore-molécule de chlore. La constante de rupture dans le mécanisme de Rollefson serait dans tous ces cas celle de la recombinaison des atomes de chlore : aucune dépendance de la pression totale n'a cependant été observée, comme cela devrait être le cas; on devrait aussi trouver la même valeur de k_t pour le tétrachloréthylène et pour le trichloréthylène et le même rapport $k_p/k_t^{1/2}$ pour le tétrachloréthylène le trichloréthylène, le pentachloréthane et le chloroforme [25]. Or nous avons montré avec quelle précision on retrouve l'identité de ces valeurs pour le pentachloréthane et le tétrachloréthylène, comme l'exige le mécanisme de Bodenstein, d'autant plus impressionnant est l'écart entre les autres constantes, en contradiction flagrante et positive avec les prédictions du mécanisme de Rollefson à deux intermédiaires.

Une comparaison point par point pour des mécanismes à 3, 4 ou plusieurs intermédiaires représente un travail fastidieux. Nous avons toutefois effectué une série de vérifications, qui ont toujours conduit au résultat exposé ci-dessus et qui nous permet d'émettre l'opinion que le mecanisme proposé (X) est assuré sans ambiguité.

Par ailleurs, des analyses effectuées par spectrométrie de masse nous permettent d'affirmer que le mécanisme est très complet. Il n'y a certainement pas 1/10 000 de produits de réactions autres que ceux prévus par le schéma. Dans l'état actuel de notre montage ceci représente la limite de sensibilité; si on essaye d'augmenter la sensibilité en augmentant la pression, on observe des ions de très faible intensité correspondant aux masses de $C_4Cl_6^+$, $C_4Cl_7^+$ et de $C_4Cl_8^+$; ces ions apparaissent cependant aussi bien dans le produit de chloruration de C_2Cl_4 que dans C_2Cl_6 pur et nous les attribuons par conséquent à des réactions secondaires qui ont lieu dans la source du spectromètre de masse [25 bis]. Telles sont les limites de précision auxquelles nous travaillons actuellement; nous pensons que la mise en service prochaine d'un multiplicateur d'électrons secondaires pour notre spectromètre de masse et l'emploi de la chromatographie gazeuse pour la séparation analytique des produits nous permettront d'atteindre une plus grande sensibilité encore.

6) *Les constantes de vitesse élémentaire.*

L'ensemble des constantes de vitesse complexes que nous avons mesurées sont réunies dans le tableau IV. Comme il a déjà été mentionné, ce système est largement surdéterminé et d'autres mesures sont encore en cours; mais il est déjà possible de calculer à partir de ces résultats, par la méthode des moindres carrés, une douzaine de constantes élémentaires. A partir des constantes élémentaires obtenues ainsi on peut, comme le montre le tableau IV, recalculer les constantes complexes; ce sont en fait des moyennes

TABLEAU IV

Constantes cinétiques

Réaction	Constante	Valeur expérimentale	Valeur pondérée
1*a*) Addition basse température	$k_3/k_8^{1/2}$	— (660 ± 40)/T + 2,54 ± 0,1	
b) Substitution		— (568 ± 110)/T + 2,28 ± 0,27	— 640/T + 2,59
c) Addition-substitution		— (650 ± 200)/T + 2,49 ± 0,50	
2. Addition haute température	$k_3k_2^{1/2}/(k_4k_7)^{1/2}$	+ (1 400 ± 300)/T — 0,44 ± 0,7	+ 1 610/T — 1,6
3. Déshydrochloruration	$k'_2{}^{1/2}k_4^{1/2}/k_7^{1/2}$	— (2 430 ± 360)/T + 5,98 ± 0,33	— 2 465/T + 5,89
4. Substitution	$k_7^{1/2}/(k'_2k_3)^{1/2}$	+ (697 ± 70)/T — 2,89 ± 0,17	+ 745/T — 2,75
5. Addition-déshydrochloruration	k'_2k_4/k_2k_3	— (4 580 ± 280)/T + 8,34 ± 0,7	— 4 745/T + 8,80
6. Substitution-déshydrochloruration	k_3/k_4	+ (3 000 ± 800)/T — 5,27 ± 1,97	+ 3 445/T — 6,3
7. Addition-substitution (C_2Cl_4 + C_2Cl_5H)	k_2/k'_2	+ (1 300 ± 10)/T — 2,45 ± 0,02	+ 1 300/T — 2,40
8. Addition-substitution (C_2Cl_4 + $CHCl_3$)	k_2/k''_2	+ (1 538 ± 50)/T — 3,19 ± 0,13	+ 1 540/T — 3,2
9. —	$k_2''k_4/k_2k_3$	— (5 055 ± 320)/T + 9,74 ± 0,68	— 4 985/T + 9,53
10. Addition-substitution (C_2Cl_1 + CH_3Cl)	k_2/k_2'''	+ (844 ± 55)/T — 2,26 ± 0,13	+ 854/T — 2,29
11. —	k'''_2k_4/k_2k_3	— (4 425 ± 200)/T + 9,01 ± 0,53	— 4 300/T + 8,60
12. Addition-substitution (C_2Cl_4 + CH_2Cl_2)	k_2/k_2''''	— (1 464 ± 28)/T + 3,62 ± 0,08	—
13. —	$k_2''''k^4/k_2k_3$	— (5 420 ± 16)/T + 11,39 ± 0,40	—
14. Addition lumière intermittante	k_3/k_8	— 513 ± 90)/T — 2,24 ± 0,2	— 545/T — 2,30
15. Déshydrohalogénation lumière intermittante	k'_2/k_7	— (775 ± 75)/T — 2,15 ± 0,16	— 755/T — 2,01
16. Constante d'équilibre d'addition	k_2k_3/k_4k_5	+ (6 860 ± 900)/T — 7,21 ± 0,44	+ 6 865/T — 7,20
17. Constante d'équilibre de substitution	k'_2k_3/k_4k_5	+ 4 660 ± 200)/T — 1,53 ± 0,44	+ 4 660/T — 1,52
18. Compétition (CH_3Cl)[17]	k_2'''	— (735 ± 66)/T + 10,7 0,2	— 735/T + 1,07

pondérées des valeurs, dont l'excellent accord avec les valeurs directement mesurées est une preuve de la consistance interne du système.

1) Parmi les facteurs de fréquence des réactions élémentaires obtenus, ainsi par nous-même, par Dainton, Trotman-Dickenson et col. (tableau V), ceux des réactions monomoléculaires ont des valeurs « normales », s'écartant peu de la valeur de 10^{13} sec^{-1}; les facteurs de fréquence des réactions bimoléculaires varient cependant au moins de 4 puissances de 10. On trouve donc dans ce groupe plusieurs réactions bimoléculaires ayant des facteurs stériques faibles, allant jusque 10^{-4}. Rappelons à ce sujet que Allen, Melville et Robb ([26]) ont trouvé pour l'addition d'atomes d'hydrogène à des doubles liaisons des valeurs encore nettement inférieures.

la grandeur

$$\Delta S = S^{+}(AB) - S(A) \qquad (XXVI)$$

C'est la différence entre l'entropie de l'état activé et l'entropie de la molécule complexe à partir de laquelle l'état activé est formé, soit par l'addition d'un atome (Cl), soit par l'addition d'une molécule simple (Cl_2, HCl). Les résultats représentés ainsi montrent une monotonie remarquable: en effet, $\Delta S = 23$ *u.e.* à une ou deux unités près, avec une seule exception, l'addition d'un atome à une double liaison; les écarts à la moyenne se trouvent dans les limites des erreurs expérimentales puisqu'ils représentent à peine une incertitude d'un facteur de 5 pour la plupart des facteurs de fréquence. On serait presque tenté d'énoncer provisoirement une

TABLEAU V

(1) N°	(2) Type de réaction	(3) réactif A	B B	(4) énergie d'activation E kcal	(5) log du facteur de fréquence A en 1 mole sec^{-1}	(6) Différence d'entropie entre réactif A et état activé $S^{\ddagger} - S(A)$	(7) Réf.
1	Addition d'atome	C_2Cl_4		— 0.54	8.4 ± 0.7	9.0	à paraître
2		CO		—	(10.2)*	17.3	(18)
3	Abstraction d'atome H	CCl_3H	Cl	6.5	11.6 ± 0.9	23.6	(25)
4		CCl_2H_2		6.2	12.0 ± 0.9		à paraître
5		$CClH_3$		3.37	10.7 ± 0.2	19 5	(17)
6		CH_4		3.9	10.4 ± 0.1	18.1	(17)
7		C_2Cl_5H		5.4	10.9 ± 0.9	20.4	à paraître
8		C_2ClH_5		1.5	11.3 ±	22.3	(17)
9		C_2H_6		1.0	11.1	21.3	(17)
10	Abstraction d'atome Cl d'une molécule	C_2Cl_6		14.6	9.3 ± 2	13.1	à paraître
11		$COCl_2$		24.0	11.65	23.9	(18)
12	Abstraction d'atome Cl d'un radical	C_2Cl_5		2.0	12.9	29.6	à paraître
13		COCl		± 0.84	11.6	23.7	(18)
14	méthatèse	C_2Cl_5	Cl_2	3.4	7.5 ± 0.7	16.7	à paraître
15		C_2HCl_4		5.1	8.5	21.3	(20)
16		COCl		2.98	9.4	27.4	(18)
17		C_2Cl_5	HCl	15.5	10.6	24.2	à paraître
18	Recombinaison ou cracking de radical	$2C_2Cl_5$		0.87	9.8	$S^{\ddagger} - 2S(A)$ — 24.1	à paraître
19		$2C_2Cl_4H$		0.5	9.55	— 25.2	(20)
20	Dissociation de radical	C_2Cl_5		19.1	13.8	—	à paraître
21		COCl		6.3	(13)	—	(18)

2) Cette apparente irrégularité des résultats disparaît cependant, si nous choisissons la représentation suivante. Nous calculons à partir du facteur de fréquence au moyen de l'équation

$$A = (kT/h)RT^{n-1} \exp{(n + \Delta S/R)} \qquad (XXIV)$$

l'entropie d'activation et nous écrivons celle-ci sous la forme

$$\Delta S^{\ddagger} = S^{\ddagger}(AB) - S(A) - S(B) \qquad (XXV)$$

Or, pour la plupart des réactions l'entropie S(B) de l'un des réactifs, Cl, Cl_2, HCl est bien connue; on obtient ainsi à partir de (XXIV) et de (XXV)

règle qui permettrait de calculer les facteurs de fréquence en utilisant la moyenne donnée ci-dessus pour ΔS.

3) Considérons les réactions d'abstraction d'hydrogène dans la série du méthane au chloroforme ou dans celle de l'éthane au pentachloréthane. Pour le méthane et le chlorure de méthyle Trotman-Dickenson ([17], [27]) a déjà remarqué que l'on retrouve aisément par le calcul l'entropie d'activition mesurée; il en est de même pour l'éthane et le chlorure d'éthyle. Il est assez facile à voir cependant qu'il n'en est pas ainsi lorsqu'on considère les dérivés perchlorés de ces séries, car pour une molécule très lourde, l'addition d'un atome supplémentaire ne semble plus

provoquer une augmentation notable de l'entropie. Toutefois, comme le remarque JOHNSTON ([28]), cette décroissance attendue de la grandeur désignée ici par ΔS peut-être compensée par l'apparition de rotations internes plus ou moins libres ou d'oscillations de déformation de faible fréquence ([29]).

En passant du méthane au chloroforme l'entropie de rotation passe d'environ 10 à 25 *u.e.* (à environ 400 °K). En allant vers les dérivés perchlorés une fraction croissante de cette entropie de rotation devrait être conservée à l'intérieur du complexe pour pouvoir expliquer l'ensemble des observations. Il semble qu'une situation analogue se présente aussi dans les autres groupes de réactions, mais les séries sont trop incomplètes pour qu'on puisse dès à présent en entamer la discussion.

4) L'idée d'une liberté de mouvements croissante dans le complexe activé, en passant vers les dérivés perchlorés, peut être soutenue par l'argument suivant. On observe une croissance régulière des énergies d'activation pour l'abstraction d'hydrogène de CH_3Cl à $CHCl_3$ et de C_2H_6 à C_2HCl_5. L'accumulation progressive d'atomes de chlore oppose donc une barrière croissante à l'approche du réactif et de ce fait le complexe activé présente nécessairement une structure moins compacte et des mouvements internes plus libres.

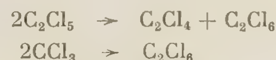
Par ailleurs dans cette série l'effet important sur l'énergie d'activation n'est pas dû à l'énergie de dissociation des liaisons impliquées, mais à la nature des substituants qui entourent le site réactionnel. D'autres exemples du tableau V semblent suggérer une situation semblable. Nous pensons que la discussion de ce problème, comme le développement plus précis de la discussion esquissée ci-dessus au sujet des réactions d'abstraction d'hydrogène, pourra être entamée avec plus de fruit dans un proche avenir lorsque nous posséderons des données plus étendues.

Remarquons encore que le seul cas, dans ce groupe, où l'effet de l'énergie de dissociation de la liaison est d'une importance prépondérante pour l'énergie d'activation est celui de l'abstraction d'hydrogène du méthane; c'est un effet auquel il fallait s'attendre, puisque l'énergie de dissociation de cette liaison est de 7 à 10 kcal plus grande que l'énergie de dissociation d'autres liaisons CH.

Conclusions.

1. Apparemment l'étude approfondie de la photochloruration en phase gazeuse des dérivés chlorés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène a révélé des données intéressantes sur les relations entre l'énergie et l'entropie d'activation et la structure des réactifs. Mais elle a montré aussi les grandes lacunes de nos connaissances et l'importance de telles déterminations pour des séries de substances choisies de manière judicieuse. L'étude des paramètres réactionnels de l'addition du chlore aux doubles liaisons de tous les dérivés chlorés de l'éthylène est actuellement en cours dans ce laboratoire; nous étudions également les réactions d'abstraction d'hydrogène de tous les dérivés chlorés de l'éthane.

2. Nous connaissons aujourd'hui le cours de 2 réactions entre radicaux perchlorés



$$2C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6$$
$$2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$$

nous savons aussi que la réaction



$$CCl_3 + C_2Cl_5 \rightarrow \text{produits inactifs}$$

est plus rapide que les deux précédentes, mais nous ne connaissons pas la nature des produits dans ce dernier cas. L'étude des réactions de rupture de chaîne par les méthodes de compétition esquissées dans ce travail et par l'étude des réactions photochimiques en lumière intermittante nous semble d'une importance fondamentale pour la compréhension des réactions complexes. Nous espérons aussi pouvoir développer dans le proche avenir une méthode d'éclairs électroniques adaptée spécialement à ces études.

3. L'importance de l'étude de la compétition entre différentes réactions de rupture de chaîne dans la photosynthèse du phosgène et dans la photochloruration de l'éthylène a été mentionnée dans cet exposé. Tout aussi importante est l'identification du point d'attaque d'un atome dans une molécule asymétrique telle que C_2H_5Cl ou C_2HCl_3. Notre méthode nous permet d'entreprendre l'étude de cette question. En effet l'abstraction d'hydrogène du chlorure d'éthyle peut donner, soit le radical stable CH_3CHCl soit le radical instable CH_2CH_2Cl et nous pouvons certainement reconnaître l'une ou l'autre possibilité. La réaction d'addition au trichloréthylène peut donner soit le radical $CHClCCl_3$ soit le radical $CHCl_2CCl_2$. Le deuxième est le produit que l'on peut obtenir par abstraction d'hydrogène du tétrachloréthane symétrique, tandis que le premier peut être obtenu également par un chemin sans ambiguité à partir du tétrachloréthane asymétrique.

La possibilité de clarifier des mécanismes de tels types dépend essentiellement de la technique employée. Nous pensons que les progrès réalisés dans un temps relativement court, sont dus en grande partie aux 2 méthodes employées par lesquelles ces études diffèrent des études antérieures dans le domaine des halogénations.

a) Il s'agit d'une part de l'emploi systématique d'un mécanisme rationnel élaboré aussi loin que possible dans ces détails et de la vérification stricte de sa « non-ambiguité ».

b) D'un autre côté, il est apparu que la détermination exacte des ordres réactionnels même dans le cas de réactions d'ordre complexe est tout à fait importante. Il est possible d'utiliser soit une représentation comme celle que nous avons présentée dans la figure 1 et qui est équivalente à une séparation de variables, soit la méthode logarithmique de van't Hoff présentée dans la figure 2. Les deux méthodes sont des méthodes différentielles, elles s'appliquent aux vitesses et non aux concentrations.

L'emploi qui était fait autrefois souvent de la méthode d'intégration est sans doute à rejeter. La figure 3 montre en effet que la représentation d'après

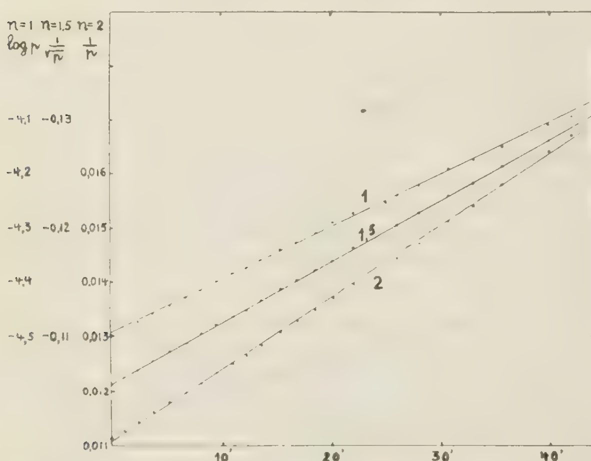


Fig. 3. — Addition $Cl_2 + C_2HCl_3$. Détermination de l'ordre réactionnel par la méthode d'intégration. Expérience à 362,4° K; $(Cl_2)_0 = 89{,}7$; $(C_2HCl_3)_0 = 91{,}9$ mmHg. Ordre déterminé par la méthode de van't Hoff = 1,43 ± 0,07.

une méthode d'intégration de la réaction du chlore avec le tétrachloréthylène permet à peine de distinguer entre l'ordre 1; 1,5 ou 2, la méthode logarithmique de van't Hoff donne pour cette expérience $n = 1{,}53 \pm 0{,}07$.

Remerciements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à MM. G. Chiltz, S. Dusoleil, M. Jeunehomme, Mlle A. Mahieu, MM. G. Martens et D. vander Auwera pour avoir effectué les expériences qui sont à la base de cet exposé et pour les nombreuses discussions et suggestions au sujet des expériences et de l'interprétation des résultats.

Nous tenons à remercier l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour l'octroi de bourses de Spécialisation à plusieurs chercheurs; nous remercions également le Fond National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide matérielle apportée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Djerassi. — *Chem. Rev.*, 1948. 43, 271.
M. Hebbelynck. — *Ind. Chim. Belg.*, 1951, 16, 354.
(2) P. Goldfinger, P. A. Gosselain et R. H. Martin. — *Nature*, 1951, 168, 30.
J. Adam, P. A. Gosselain et P. Goldfinger. — *Nature*, 1952, 171, 704.
J. Adam, P. Goldfinger et P. Gosselain. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1956, 65, 523.
(3) G. K. Rollefson, *The photochemistry of halogens*, Herman et Cie. Paris 1938.
G. K. Rollefson et M. Burton. — *Photochemistry*, Prentice Hail, N. Y. 1939.
W. A. Noyes et P. A. Leighton. — *The photochemistry of gases*, Reinhold, N. Y. 1941.
(4) Cf. J. L. Bolland. — *Quart. Rev.* 1949, 3, 1.
(5) Cf. M. Niclause. — *Thèse Nancy* 1953; *Rev. Inst. fr. du Pétrole* 9, 327, 419 1954;
A. Combe, M. Niclause et M. Letort. — *ib.* 10, 786, 965, 1954.
M. Letort. *Chim. et Ind.* 76, 430 1956.
(6) Cf. G. M. Burnett. — *Quart. Rev.*, 1950, 4, 292.
(7) II. J. Adam, P. Goldfinger et P. Gosselain. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1956, 65, 533.
III. Les mêmes, *ibid.*, 549.
IV. J. Adam et P. Goldfinger, *ibid*, 561.
VI. M. A. Ackerman, G. Chiltz, P. Goldfinger et G. Martens, *ibid.*, 66, 325, 1957.
M. Ackerman, G. Chiltz, S. Dusoleil, P. Goldfinger, G. Martens et D. Van der Aywers. *Nature*, 179, 731, 1957.
H. S. Johnston. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 8, 249, 260/262, 1957.
(8) M. Bodenstein, W. Brenschede et H. J. Schumacher. — *Z. Physik. Chem.*, 1938, B. 40, 121.
M. Bodenstein et H. Plaut, *ib.* 1924. 110, 399.
M. Bodenstein, W. Brenschede et Schumacher, *ib.*, 1937, B. 35, 382.
M. Bodenstein et H. Lutkemeyer. *ib.*, 1924, 114, 208.
M. Bodenstein et G. Jung. *ib.*, 1926, 121, 127.
W. Jost, *ib.* 1929, B. 3, 95.
W. Jost et G. Jung. — *ib.* 1929. 83, B. 3,
(9) P. Goldfinger, M. Letort, M. Niclause. — Vol. Comm. Victor-Henri, 283 Liége 1948.
K. Brill, P. Goldfinger, M. Letort, M. Niclause. — H. Mathys. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1950 59, 263.
(10) Rollefson, Cf. réf. 3.
(11) A. Skrabal. — *Homogenkinetik*, Steinkopf (Dresden 1941).
(12) Jen-Yuan Chien. — *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, 2256.
F. A. Matsen et J. L. Franklin, — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 3337.
B. J. Zwolinski et H. Eyring. — *J. Am, Chem. Soc.*, 1947, 69, 2702.
Denbigh, Hicks et Page. — *Trans. Farad. Soc.*, 1948, 44, 479.
A. A. Balandin et D. N. Vaskevich. — *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 1936, 6, 1870.

W. Esson. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (London), 1866, **156**, 220.
J. O. Hirschfelder. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 271.
(13) S. W. Benson. — *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1605.
(14) M. Magat. — (comm. personnelle).
(15) J. Adam, S. Dusoleil et P. Goldfinger. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1956, 65, 942.
(16) J. A. Christiansen. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, **128**, 430.
(17) J. H. Knox et A. F. Trotman-Dickenson. — *J. Phys. Chem.*, **60**, 136, 1956.
(18) W. G. Burns et F. S. Dainton. — *Trans. Farad. Soc.*, 1952, **48**, 39.
(19) H. J. Schumacher. — *Z. angew. Chem.*, 1937, **50**, 483; 1940, **53**, 500.
(20) F. S. Dainton, D. A. Lomax et M. Weston. — *Trans Farad Soc.*, 1957, **53**, 460.
(21) M. Letort. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **34**, 206.
(22) H. Pollak et R. Van Geen. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **65**, 957.
(23) H. J. Schumacher et W. Thurauf. — *Z. Phys. Chem.*, 1941, **189 A**, 183.
(24) M. Ackerman, G. Chiltz, P. Goldfinger et G. Martens. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1957, **66**, 325.
(25) G. Chiltz, A. M. Mahieu G. Martens. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1958, **67**, 33.
(25 bis) D. P. Stevenson et D. D. Schissler. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1353; 1956, **24**, 925.
M. Ackerman, J. Drowart, P. Goldfinger et M. Jeunehomme, 3d Int. Conf. on Ionisation Phenomena in Gases. (Venise) 1957, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 978.
(26) P. E. M. Allen, H. W. Melville et J. C. Robb. — *Proc. Roy. Soc.* — 1953, **A 218**, 311.
(27) K. S. Pitzer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1804.
(28) H. S. Johnston. — *l.c.* 7, p. 256.
(29) D. R. Herschbach, H. S. Johnston, K. S. Pitzer, R. E. Powell, — *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 736
D. J. Wilson et H. S. Johnston. — *Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 29.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France	5 000 francs
Étranger	6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France	4 000 francs
Étranger	5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.